

N° d'ordre 115

THÈSES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

pour obtenir

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE LYON
(Mention Sciences)

par

JULIEN VIAL

Ingénieur F.C.S.L.

1^{re} THÈSE

ETUDE PHYSICO-CHIMIQUE DU DOSAGE DES MÉLANGES
DU PHÉNOL ET DE SES HOMOLOGUES

2^{ème} THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTE

Soutenues le 16 Juillet 1946 devant la Commission d'examen

MM. FROMAGEOT, Président

PRETTRE
COLONGE

} Membres du Jury

T H E S E S

présentées

A LA FACULTE DES SCIENCES DE

L Y O N

pour obtenir le

TITRE de DOCTEUR de l'UNIVERSITE de LYON

(Mention Sciences)

par

Julien V I A L

1ère THESE.

ETUDE PHYSICO-CHIMIQUE DU DOSAGE DES

MELANGES DU PHENOL ET DE SES HOMOLOGUES.

2ème THESE :

PROPOSITION DONNEE PAR LA FACULTE.

Soutenues le 16 Juillet 1946 devant la Commission d'examen :

Jury	M.M.	FROMAGEOT	Président
		PRETTRE	)
		(	Membres du Jury
		COLONGE	)

UNIVERSITE DE LYON - FACULTE DES SCIENCES.

-----=::::-----

DOYEN

M. DOUIN,

ASSESSEUR

M. EYRAUD.

DOYEN HONORAIRE.

M. LONGCHAMBON.

PROFESSEURS HONORAIRES.

MM. VESSIOT
COUTURIER
DULAC

MM. VANEY
MEUNIER
SIRE

PROFESSEURS

MM. LOCQUIN,	Chimie Générale
LONGCHAMBON,	Minéralogie
DOUIN,	Botanique
DEJARDIN,	Physique
SOLLAUD,	Zoologie
THIBAUD,	Physique expérimentale
EYRAUD,	Calcul différentiel et intégral
THORAL,	Géologie
FROMAGEOT,	Chimie biologique
AUMERAS,	Chimie physique
DOEUVRE,	Chimie organique
PRETTRE,	Chimie Minérale
KUHNER,	Botanique

MAITRES DE CONFERENCES ET CHARGES DE COURS.

MM. CORDIER,	Physiologie
De LAREMBERGUE,	Zoologie
VILLE,	Mécanique rationnelle
MALECOT,	Mathématiques

MAITRE DE CONFERENCES ADJOINT.

M. VIRET, Géologie

CHARGES DE COURS COMPLEMENTAIRES.

MM. DUFAY,	Astronomie et Physique supérieure
TRONCHET,	Botanique
MAYET,	Anthropologie
PELOSSE,	Sériculture
COLONGE,	Chimie Générale
Mme CHAIX,	Chimie biologique
M. BERNARD,	Physique

SECRETAIRE.

M. ROUX.

1800-1850

1800-1850

1800-1850

1800-1850

1800-1850

1800-1850

1800-1850

1800-1850

1800-1850

1800-1850

1800-1850

1800-1850

1800-1850

1800-1850

1800-1850

1800-1850

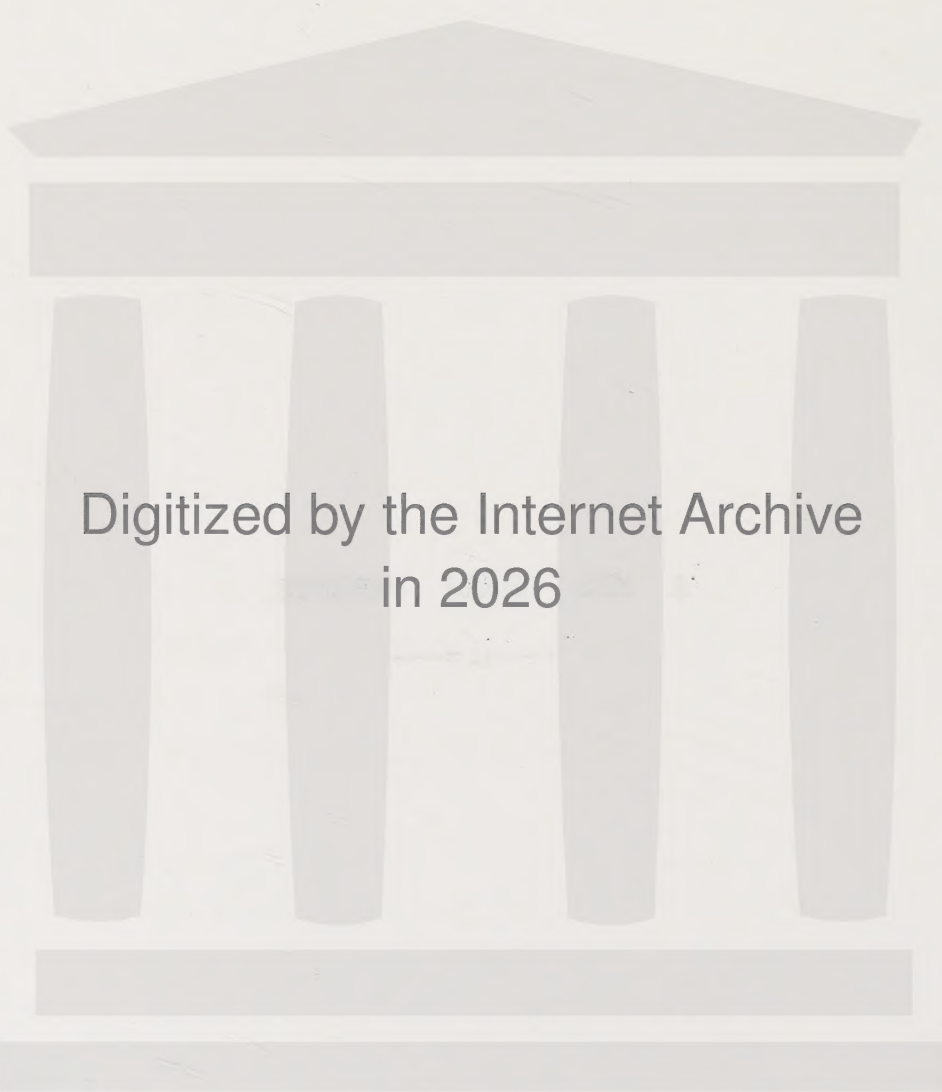
1800-1850

1800-1850



A MES CHERS PARENTS.

---=:---



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553222_0082

Le présent travail a été exécuté au Laboratoire de Chimie Industrielle de l'Institut de Chimie Industrielle de la Faculté Catholique des Sciences de LYON, sous la direction de Monsieur R. PÂRIS, professeur de Chimie Industrielle.

Qu'il me soit permis d'exprimer ici à mon Maître mes sentiments de profonde gratitude pour les conseils éclairés qu'il n'a cessé me prodiguer et pour l'intérêt constant avec lequel il a bien voulu suivre et guider mes recherches.

Je tiens également à remercier mes anciens Professeurs et particulièrement Monsieur CHAPAS, directeur de l'Institut, du profit que j'ai retiré de leur précieux enseignement.

Je remercie le Conseil d'Administration de la Société Chimique de Gerland et tout particulièrement Messieurs COURBIER et MERCIER, pour l'aide matérielle qu'ils ont bien voulu m'accorder.

Que Messieurs FROMAGEOT, PRETTE et COLONGE, de la Faculté des Sciences de l'Université de LYON, qui m'ont fait l'honneur d'examiner mes travaux, veuillent bien recevoir ici l'expression de toute ma gratitude.

-----=:-----

INTRODUCTION

-----:-----

La carbonisation de la houille dans les cokeries ou dans usines à gaz donne, à côté de produits solides et gazeux, un mélange liquide dénommé "Goudron".

La distillation de ces goudrons conduit d'une part à des "huiles", d'autre part à un résidu solide, le "brai".

La composition des huiles est extrêmement complexe et varie suivant la provenance du charbon initial et les traitements qu'il a subis. La première classification des quelques 200 composés qu'elles renferment est faite d'après leurs points d'ébullition.

Le fractionnement le plus couramment utilisé permet de recueillir 4 fractions :

1 ^o) Les huiles légères entre	80 et 190,
2 ^o) les huiles phénoliques et naphtaléniques	190 - 230
3 ^o) Les huiles de débenzolage	230 - 290,
4 ^o) Les huiles anthracéniques	au delà de 290.

La température finale est fixée par la qualité du brai que l'on désire obtenir et par l'origine du goudron.

La fraction 190 - 230 représente 8 à 10% des goudrons provenant des usines à gaz et 6 à 8% de ceux des cokeries. Elle renferme surtout des carbures benzéniques, 40% de naphtaline, 25 à 35% de phénols (3 de phénol proprement dit et 2/3 d'homologues crésols et xylénols) des bases pyridiniques et quinoléiques.

Avec des installations récentes on fractionne généralement :

les huiles phénoliques entre	180 et 205,
les huiles naphtaléniques entre	205 et 235.

La première de ces fractions renferme surtout du phénol et des crésols avec des xylénols des bases pyridiniques et de la naphtaline; elle sert de matière première pour l'obtention des phénols.

Le cycle des opérations utilisé dans ce but est en général le suivant :

.../...

1°) Traitement par une lessive de soude pour dissoudre les s et décantation de l'huile ainsi déphénolée;

2°) Déshuilage des phénates obtenus. Cette opération est rendue facile par le fait qu'une partie de l'huile est soluble dans le phénol. On envoie en continu de la vapeur d'eau à la base d'une colonne à plateaux alimentée au sommet par le phénate brut. L'huile dissoute est entraînée à la vapeur et le phénate déshuillé s'écoule à la partie inférieure;

3°) Régénération des phénols par le gaz carbonique ou les gaz chlorhydrique, sulfurique, sulfureux et décantation;

4°) Distillation des phénols décantés pour les déshydrater;

5°) Rectification sous vide dans une colonne à plateaux avec séparation du phénol, de l'orthocrésol et du mélange métoparacrésol dans des proportions respectives 60 / 40.

Il est du plus haut intérêt, pour une conduite rationnelle des opérations et pour apprécier la qualité des produits obtenus, de pouvoir analyser les mélanges du phénol et de ses homologues. C'est un problème bien souvent abordé mais qui mérite cependant que l'on s'efforce de substituer aux méthodes laborieuses actuellement existantes des procédés plus commodes et plus précis que peuvent offrir les méthodes d'analyse physico-chimique.

Nous nous sommes proposé de résoudre le problème du dosage :

1°/ des phénols bruts en ce qui concerne leur teneur en phénol, en orthocrésol, et xylénols;

2°/ des phénols - orthocrésol- et métoparacrésol obtenus à la rectification.

Avant d'exposer nos propres résultats, il n'est pas inutile de donner une vue d'ensemble des méthodes existantes.

Séparation et dosage des mélanges phénol et homologues.

Les diverses méthodes proposées ont pour but, les unes la séparation ou la purification de l'un des constituants, et les autres le dosage. Ces dernières seules sont dans la ligne de nos travaux.

Cependant, nous signalons que les procédés de séparation peuvent se classer en 3 catégories :

1° - Ceux qui utilisent les différences de solubilité de l'un ou de dérivés des phénols par exemple : des sels de Baryum(1), des sels de calcium(2)(3)(4), des acides sulfoniques(5)(6)(7), des sels de

...../...

m ou d'ammonium des acides sulfoniques(8)(9), des phosphates de ls dans l'éther de pétrole(10), des acétates de crésols dans la ne(11), des sels de ces acétates dans l'eau, des dérivés benzoylés.

De tels procédés ne peuvent que permettre une séparation par- e et sont toujours d'une application laborieuse.

2° - Ceux faisant appel aux différences d'aptitudes réac- elles des crésols, par exemple la sulfonation sélective (12)(13)(14) I6) ou la chloruration avec le chlorure de soufre (17).

Etant données les propriétés chimiques très voisines des pro- à séparer la réaction n'est jamais parfaitement sélective.

3° - Ceux utilisant la formation de complexe par exemple avec de oxalique(18)(19)(20)(21), l'acide nitreux(22), le phénol(23), quinone chlorimide(24), l'acétate de soude(8)(25), l'urée(26)(27).

Par la combinaison des méthodes à l'acide oxalique et à l'acé- de soude, DARZENS(28) a proposé un mode pratique de préparation du et du paracrésol purs à partir du mélange 60 / 40.

De même, DESSEIGNE(29), avec l'urée et l'acide oxalique.

4° - Une publication récente(30) propose la séparation par allation fractionnée des produits obtenus après réaction avec l'iso- ène. Les différences entre les points d'ébullition des dérivés du et du paracrésol étant de 20° sous une pression de 20 m/m.

Cette méthode semble ouvrir une voie intéressante dans la ré- tion de ce problème de séparation des crésols.

Les travaux permettant un dosage se rangent en deux catégo-

:

1°) Ceux faisant appel à des réactions chimiques;

2°) Ceux utilisant les différences des propriétés physiques constituants du mélange.

I - METHODES CHIMIQUES.

Ioduration - Bromuration.

Les méthodes basées sur la détermination de l'iode ou du brome rbés dans l'ioduration ou la bromuration des phénols ont fait l'ob- d'un nombre considérable d'études.

.../...

Nous avons également utilisé ces réactions et nous y revenons plus en détail dans l'exposé de nos travaux.

Nitration.

RASCHIG(31) a proposé une méthode permettant de doser le crésol par sa transformation en trinitrométacrésol et ceci même en présence de quantités sensibles de phénol ou de xylénols.

Le produit à analyser est traité par un mélange sulfonitrique dans des conditions bien déterminées; le phénol et le métacrésol donnent des dérivés trinitrés. Le trinitrométacrésol est très peu soluble dans l'essence d'acide picrique, aussi peut-on estimer que par simple filtration il se sépare des eaux-mères; s'il y avait une quantité trop importante de trinitrophénol insoluble il serait possible de déterminer la composition du mélange des deux dérivés nitrés par le point de fusion. (32) modifia la méthode de RASCHIG par l'utilisation d'un mélange sulfonitrique légèrement différent. Il parvint de plus à séparer le trinitrométacrésol des autres dérivés nitrés en formant une combinaison insoluble dans l'alcool avec la naphtaline.

Ce même auteur propose une méthode similaire pour le dosage du crésol dans les mélanges. L'acide picrique restant dans les eaux de lavage étant extrait au toluène, puis libéré par une solution de soude dont on titre l'excès par ClH en présence de rouge de méthyle comme indicateur.

Ces méthodes présentent de notables inconvénients.

En effet, la nitration n'est pas quantitative. Ce qui oblige à utiliser un facteur expérimental qui relie la quantité de dérivés nitrés trouvée à celle des phénol ou crésols existant au départ. Ce facteur dépend des conditions de travail, donc de l'expérimentateur. Certains auteurs ont-ils été amenés à proposer des facteurs sensiblement différents de ceux de RASCHIG & QUIST. D'autre part, l'estimation des dérivés nitrés en solution dans les eaux de lavage est difficile et les résultats très approchés.

Cependant ces méthodes rendent d'incontestables services en particulier dans les laboratoires des poudreries.

SKIRROW(33) oxyde le mélange phénol-crésols par MnO_4K . En opérant dans des conditions de température rigoureusement semblables, on remarque que la proportion d'oxydant utilisée est plus forte pour le phénol que pour les crésols. Mais chacun des crésols n'en absorbe pas la même quantité, aussi les résultats restent-ils difficilement interprétables même si on élimine au maximum certains composants par distillation fractionnée.

.../...

FISCHER & BREUER(34) estiment le phénol en présence de crésols par précipitation fractionnée des sels de sodium par ClH . Le phénol précipite le premier. Les résultats sont loin d'être satisfaisants.

FRIEDLANDER(35) extrayait le phénol en utilisant la solubilité des solutions diluées d'acides sulfoniques des hydrocarbures aromatiques et de leurs sels alcalins (par exemple benzènesulfonate de sodium ou de potassium); les crésols ne sont solubles que dans les solutions entrées.

BETTELHEIM(36) a basé, sur cette propriété, une méthode permettant de doser un mélange des crésols techniques utilisés dans la fabrication des résines artificielles et des matières plastiques. Les conclusions de ces études ne sont pas définitives et la méthode n'a été vérifiée que pour des teneurs en crésols de 30% au maximum.

MILLER & URBAIN(37) prétendent que par oxydation au mélange sulfonique le phénol serait quantitativement détruit tandis que les crésols et homologues seraient inaltérés. Il suffirait de doser l'hydroxyl total avant et après la réaction pour connaître la quantité de phénol dans le mélange. Nous avons essayé cette méthode qui ne correspond absolument pas aux résultats annoncés.

II - METHODES PHYSIQUES.

Les constantes physiques du phénol et des crésols sont notablement différentes. De nombreuses courbes ont été tracées permettant de connaître la valeur de l'une de ces constantes à la composition du mélange considéré.

C'est ainsi que FOXET & BARKER(38) ont étudié les variations du point de congélation ou d'ébullition.

DAWSON & MOUNTFORD(39), KNIGHT, LINCOLN FORMANEK & FOLLET(40), & MOSBACHER(41), les températures de congélation, l'indice de réfraction, la densité.

KENDALL & BEAVER(42) la conductivité spécifique.

FISCHER & GROPP(43) les points de congélation des mélanges de phénol et des 3 crésols.

DÜLL(44) et POTTER-WILLIAMS(45) ceux du phénol de l'ortho-crésol avec le cinéol.

SAGE & FLECK(46) ceux des mélanges ortho et métaparacrésols.

.../...

Le tracé et l'utilisation de ces courbes très faciles dans le cas de mélanges binaires deviennent difficiles dans le cas où 3 ou 4 constituants se trouvent en présence.

Les propriétés physiques étudiées sont très différentes lorsque l'on passe du phénol à chacun des 3 crésols; aussi les auteurs qui proposent ces méthodes mettent-ils certaines conditions dans leur emploi : MASSE & LEROUX(47) distillent les phénols bruts pour en retirer le phénol proprement dit. Le fractionnement est théoriquement possible étant donné les différentes températures d'ébullition du phénol des crésols. Cependant sa réalisation demande, ainsi que l'expose CHIG, une excellente colonne avec déphlegmation importante et reste une mise en pratique délicate.

Par distillation à l'aide d'une simple colonne Vigreux, comme font MASSE & LEROUX on obtient une première portion enrichie en phénol et comprenant également des crésols. Les auteurs ont estimé que la composition relative de ces crésols était pour moitié ortho et méta-para 60/40. Une courbe donne, en fonction du point de cristallisation, la composition des mélanges du phénol et des crésols suivant les proportions ci-dessus.

Cette méthode est d'une mise en oeuvre rapide mais n'apporte pas une solution satisfaisante au cas général. Sa précision n'est suffisante que dans le cas de phénols bruts dont la composition reste plus ou moins proche de celle fixée par les auteurs.

FOX & BARKER(38) ont remarqué que les courbes des points de cristallisation des mélanges du phénol avec chacun des 3 crésols avaient la même allure identique pour des teneurs en phénol de 80 à 100%.

Il est toujours possible d'arriver à de telles conditions par l'addition de ce constituant. Les auteurs effectuent donc leurs mesures après avoir enrichi leurs mélanges.

1°) Par distillation fractionnée;

2°) Par addition du phénol.

WEISS & DOWNS(48) ont tracé leurs courbes en portant, pour un mélange de teneur donnée en phénol en abscisses le point de cristallisation et en ordonnée la densité. Ils recommandent également une rectification préalable.

KNIGHT, FORLANECK & FOLLETT(40) proposent une méthode très simple.

HOFFERT(49) utilise le point de congélation de l'hydrate. Cette valeur reste constante pour une teneur donnée en phénol, quelle

.../...

soit la proportion respective des 3 crésols. Il suffit de se fixer teneur en eau. L'auteur a ainsi tracé une courbe dans le cas du mélange contenant 55 à 100% de phénol et une teneur en eau de 9,1%. Dans conditions, la température de cristallisation varie de -5 à +16°.

Récemment WHIFFEN & THOMPSON(50) ont proposé une méthode analyse de l'acide crésylique par l'étude de son spectre d'absorption s l'infra-rouge.

ndes lignes de nos propres recherches. -

Cette rapide revue des travaux antérieurs fait ressortir la difficulté de ce problème analytique en même temps que son intérêt. Il malaisé de décider si notre propre contribution doit figurer parmi méthodes chimiques ou physiques. En réalité c'est plus spéciale- t à des techniques de physico-chimie, plus ou moins classiques, que s avons fait appel, mais ce qui permet à notre travail de prétendre ne certaine originalité, c'est que cette façon d'envisager le problè- est nouvelle comme en fait foi la bibliographie ci-dessus.

Dans une première série de recherches nous avons engagé les anges de phénols ou de leurs dérivés dans des réactions chimiques quelles les différents constituants participaient successivement, les nes de ces diverses réactions étaient décelées par l'examen des varia- ns d'une propriété physique de la solution phénolique en fonction du ctif ajouté. Parmi les diverses propriétés qu'il est possible de sidérer (densité, indice de réfraction, abaissement cryoscopique, ductibilité électrique, pH, chaleur de réaction etc...) nous avons isi celles qui présentaient le maximum de sensibilité et de commodité mploi :

Ce sont surtout les méthodes conductométriques et thermomé- ques qui se sont avérées satisfaisantes. La potentiométrie, si cou- ment utilisée en analyse minérale, ne nous a pas donné de bons résul- s dans notre cas particulier.

Les réactions dont le terme était ainsi déterminé physique- t, devaient être quantitatives et très rapides; ce sont ces condi- ns qui nous ont obligé à limiter notre choix à deux catégories de nomènes :

- 1° - La neutralisation des mélanges de phénol ou de leurs ivés;
- 2° - La copulation de ces phénols avec les sels de diazonium.

Une deuxième série de recherches basées sur une technique te différente, nous a permis de compléter nos premiers résultats

une détermination du phénol en présence de ses homologues. Nous
e mis pour cela à profit les très grandes différences de solubilité
l'eau du phénol et de ses congénérés qui nous ont permis d'élaborer
méthode d'analyse rapide, précise, par la simple détermination d'un
t de trouble.

Enfin, nous avons jugé opportun de compléter ces recherches
une étude de fractionnement des phénols bruts destinés principale-
à montrer le champ d'application de nos méthodes d'analyse. Il
t, à notre avis, tout indiqué dès lors que nous possédions un ins-
ent analytique nouveau de revenir sur le problème de la distillation
phénols pour les raisons suivantes :

1°) L'analyse d'un phénol brut comporte obligatoirement un
tionnement destiné à résoudre le mélange complexe en éléments plus
les;

2°) Les colonnes de fractionnement utilisées au laboratoire
ce but ne peuvent être étudiées et sélectionnées qu'à partir du
nt où l'on sait analyser rapidement et avec précision les diverses
tions obtenues;

3°) La construction et le fonctionnement des colonnes indus-
elles doit trouver dans cette nouvelle méthode d'analyse un élément
ationalisation.

Cette dernière partie de notre travail consacrée à la dis-
ation est d'ailleurs que très incomplète et n'a d'autre préten-
que d'indiquer modestement l'une des possibilités offertes par
e travail analytique.

-----=:-----

CH A P I T R E Ier.

GENERALITES SUR NOS TECHNIQUES EXPERIMENTALES.

I - MESURES CALORIMETRIQUES.

Les réactions chimiques entre corps dissous sont généralement accompagnées d'un phénomène thermique. Cet effet thermique rapporté à une mole en réaction d'une molécule-gramme et exprimé en calories représente la "Chaleur moléculaire de réaction".

Les tables de constantes thermochimiques nous donnent de nombreux exemples de cette valeur, obtenues par des déterminations directes ou indirectes.

La quantité de chaleur évoluée est proportionnelle au nombre de moles mises en réaction.

Il est donc théoriquement possible, connaissant la chaleur moléculaire de réaction et l'effet thermique, de calculer les masses de réactifs réagissants; cependant, il ne s'agit là que d'une donnée globale incapable de signaler les diverses étapes éventuelles que franchit la réaction avant de parvenir à son terme.

D'autre part, la détermination d'un effet thermique nécessite un appareillage spécial et surtout une technique longue, laborieuse et coûteuse.

Aussi une telle méthode n'est pratiquement pas employée. PIT & GROBET(55) ont proposé une simplification importante. Ils ont substitué à la mesure absolue des quantités de chaleur évoluées, les variations de température des solutions réagissantes qu'ils représentent graphiquement en fonction des quantités de réactif ajouté.

On s'affranchit ainsi de la plupart des difficultés inhérentes aux déterminations de calorimétrie précise puisque l'on ne détermine pas les valeurs des effets thermiques mais seulement les variations de température.

Le graphique représentant ces variations apparaît généralement sous forme d'un ensemble de parties rectilignes (si certaines conditions de dilution sont respectées) se coupant en des points caractérisant la fin d'une étape réactionnelle.

.../...

Sous cette forme la méthode a déjà reçu un grand nombre d'applications. Rappelons brièvement par ordre chronologique, les réactions de neutralisation d'acides et la précipitation d'hydrates métalliques étudiées par DUTOIT & GROBET(51), les travaux analytiques de DEAN et al(52), et DEAN & HENCOMER(53) sur les dosages de sulfates et d'halogénures, puis ceux de MAYR & FISH(54) sur divers titrages classiques où le thermomètre se substitue à l'emploi d'indicateur coloré; de SWIETOVSKI(55) sur la détermination de la composition d'acides aminoxysulfoniques; enfin, une publication d'ensemble de MONDAIN-MONVAL et PÂRIS sur les possibilités d'emploi de la méthode suivie des recherches analytiques de PÂRIS et ROBERT(57) et PÂRIS & TARDY(58) sur les dosages d'éléments de la série du phosphore.

Appareillage et mode opératoire. -

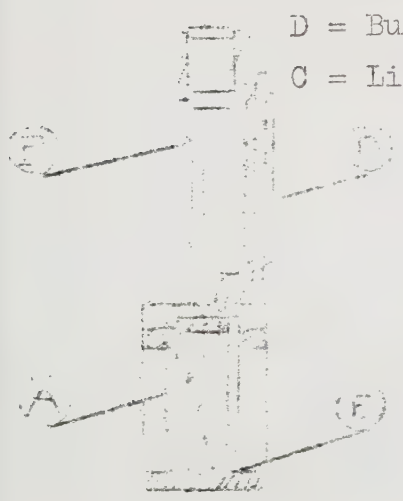
Le calorimètre que nous avons utilisé était simplement constitué par un vase Dewar de 200 cm³ placé dans un bécber de 600 cm³. La fermeture du Dewar était fermée par un bouchon de liège percé de trois trous permettant le passage d'un thermomètre, d'un agitateur et du tube de remplissage de la burette.

Nous avons employé un thermomètre différentiel Roberteau gradué en centièmes de degré ce qui rendait parfaitement possible l'application du demi-centième de degré.

L'agitateur était constitué par une tige de verre aplatie à l'extrémité et enroulée en hélice. Il était solidaire de l'axe d'un moteur électrique à vitesse réglable qui en assurait l'entraînement. Le réactif était placé dans une burette de 25 cm³ graduée en 1/20 de cm³ et caoutchoutée par une jaquette de verre de 30 cm de diamètre. On avait pris

A = Dewar	soin de garnir de caoutchouc le robinet de la burette pour éviter
B = Thermomètre	l'échauffement causé par l'approche
C = Agitateur	de la main dans les manoeuvres. Le
D = Burette	bec de la burette était suffisamment
E = Liège	allongé pour pénétrer à l'intérieur du Dewar. Pour effectuer

une mesure nous versions au moyen d'une pipette jaugée 100 cm³ de la solution à doser. La burette était remplie du réactif approprié. La température était égale à celle de la pièce dans laquelle s'effectuait l'opération. Cette condition n'est pas obligatoire et dans le cas d'échauffement important au cours de la réaction, il peut y avoir intérêt à ce que la température initiale du Dewar soit à quelques



és au-dessous de la température ambiante de façon que celle-ci se e approximativement au milieu de l'intervalle des températures ini- e et finale, ceci pour diminuer les pertes de chaleur par rayonne-

Nous faisons tourner l'agitateur pour assurer la mise en tem- ture de l'ensemble de l'appareil. Au bout de cette période initiale, ajoutons le réactif généralement cm^3 par cm^3 . Après chaque addi- nous attendons que la température se stabilise, ce qui demande, ant les réactions, de 40 secondes à 1 minute.

Nous notons cette température et ajoutons le deuxième cm^3 En résumé, toutes les minutes ou toutes les 2 minutes, nous ctuons une manœuvre et une lecture.

Les courbes sont tracées en portant en abscisses les cm^3 réactif ajoutés et en ordonnées les lectures correspondantes du momètre.

L'expérience montre que pour des concentrations bien choi- s (de façon à obtenir de faibles variations de volume de la solution Dewar) les portions de courbes sont sensiblement des droites dont le é est facile et les intersections précises.

II - MESURES CONDUCTOMETRIQUES. -

On peut caractériser le terme de la réaction chimique ou réactions successives qui interviennent quand on fait réagir deux tions en suivant la variation de la conductance du mélange en fonc- a de la composition. On représente généralement sur un graphique la tion de la conductance en fonction du volume de réactif ajouté et obtient, si les concentrations sont convenablement choisies, une rbe formée de portions sensiblement rectilignes dont les changements ente accusent justement les fins de réaction.

Nous n'insisterons pas sur le principe de cette méthode de ductométrie bien classique dont on trouve l'exposé détaillé dans les vaux de KOLTHOFF(59), BRITTON(60), JOUNIAUX(61). Elle a été appli- e en particulier par BERTHELOT(62), KOLTHOFF, AUTERAS & MARCON(63) s le cas des réactions de neutralisation : par GALLAIS(64), GROBET) pour l'étude de la formation de complexes et par DUTOIT(66) pour ers dosages basés sur la précipitation de sels peu solubles.

Appareil et Mode opératoire. -

La plupart des auteurs ont adopté depuis KOLHRAUSCH pour me- er la conductibilité des électrolytes, le principe du pont de Wheasto- alimenté en courant alternatif de façon à éviter l'apparition de

e contre électromotrice de polarisation. C'est généralement la ne d'induction que l'on choisit alors comme source de courant; ndant nous avons remarqué qu'il était difficile d'obtenir par ce n d'application courante, des courants de fréquence définie et cons- e et les résultats que nous obtenions demeuraient très imprécis.

Des améliorations ont été apportées par l'emploi de généra- de courant tel l'oscillateur de Ireland ou d'émetteur à lampes; l'utilisation de galvanomètre sensible avec un dispositif redres- de courant pour détecter l'équilibre du pont, etc.....

Nous avons fait construire(1) pour nos essais, un appareil portant vis-à-vis des appareils existants, un certain nombre de per- tionnements qui lui confèrent une grande précision en même temps une très grande commodité d'emploi.

Description du Conductomètre. -

L'appareil comprend :

Un dispositif d'alimentation sur secteur alternatif puis transforma- teur, valve biplaque et deux cellules de filtrage à inductance capa- cité (montage en Pi).

Un oscillateur de fréquence convenable, très simple, stable et à peu près totalement dénué d'harmoniques.

Un amplificateur réglable couplé au pont de mesure par un transfor- mateur équilibré.

Un pont du type "Potentiométrique" gradué en ohms.

Un amplificateur détecteur sensible.

Un indicateur de zéro constitué par un tube électronique du type bien connu et communément appelé "oeil magique".

Voir le schéma de disposition correspondant.

..../...

L'appareil a été réalisé sur notre demande par Monsieur J. BRUN, Ingénieur-constructeur.

Le pont couvre l'intervalle des résistances comprises entre 1600 ohms en 8 sous-gammes, ainsi réparties :

1	10 - 20 ohms
2	20 - 40
3	40 - 80
4	80 - 160
5	100 - 200
6	200 - 400
7	400 - 800
8	800 - 1600

Sur toutes ces gammes la sensibilité du pont atteint 0,2% les erreurs d'étalonnage sont toujours inférieures à 1%.

Des essais systématiques ont démontré que le choix de la fréquence avait une grande importance pour la précision de l'appareil.

Pour des valeurs supérieures à 10.000 périodes la polarisation des électrodes n'est plus à craindre et le minimum donné par l'"oeil magique" est particulièrement net.

La reproduction ci-contre (fig. I) de notre conductomètre dispense d'insister sur les services qu'un tel appareil alliant robustesse à la sensibilité, peut rendre dans n'importe quel laboratoire.

Procédure des Mesures. -

En pratique il suffit de relier les 2 électrodes de la cellule de conductibilité aux bornes correspondantes de l'appareil et de régler l'équilibre de l'ensemble par la manoeuvre du pont "potentiométrique" jusqu'à fermeture de "l'oeil magique". Une lecture directe donne la résistance en ohms de la cellule à 0,5% près.

Le vase de conductibilité est constitué par un récipient de 100 cm³ dans lequel plongent 2 électrodes en platine platiné de 1 cm² surface et maintenues de façons très rigides à 3 cm. l'une de l'autre.

Après la mise en place de 150 ou 250 cm³ de solution à titrer dans ce vase et 1 à 2 minutes d'agitation on réalise l'équilibre du pont et ajoute ensuite le réactif au moyen d'une burette cm³ par cm³ agitant entre chaque addition.

La courbe est tracée en portant l'inverse des valeurs lues sur l'appareil (c'est-à-dire les conductances) en fonction du nombre cm³ de réactif ajoutés.

.../....

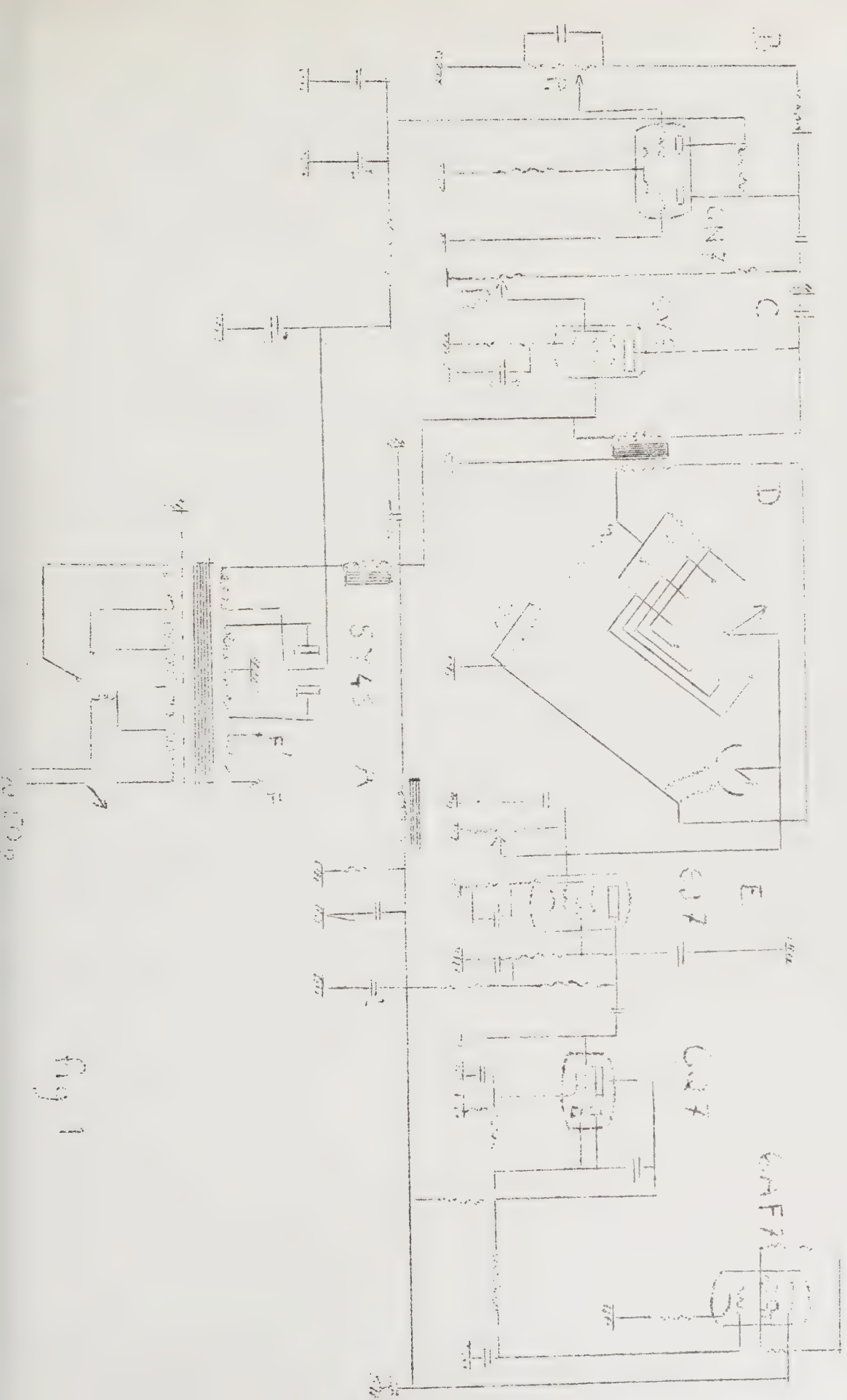


Fig. 1

Nous avons remarqué que pour obtenir de bons résultats il faut utiliser des électrodes fraîchement et soigneusement platinées. Le platinage a été effectué de la façon suivante :

Les électrodes sont lavées à la potasse, à l'acide nitrique puis à l'eau distillée et sont plongées dans un bain de composition :

Chlorure de platine	3 gr.
Acétate de Plomb	0 gr.25
Eau distillée	100 cm ³ .

On électrolyse ainsi sous courant continu (2 V. 1/5 A.) en changeant le sens du courant toutes les 2 minutes et ceci 3 ou 4 fois.

Après repos de quelques heures dans l'eau distillée chaude dissoudre les sels absorbés on électrolyse une solution normale d'acide sulfurique et enfin lave à l'eau pure.

Les électrodes ainsi préparées doivent être conservées sous l'eau distillée.

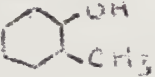
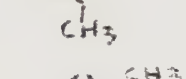
III - PRODUITS UTILISES.

Pour constituer les mélanges de composition connue destinés à expérimenter nos méthodes d'analyse, nous sommes partis de produits du commerce auxquels nous avons fait subir une série de distillations fractionnées jusqu'à l'obtention d'un point de fusion constant.

Les produits purs de départ étaient le phénol, les 3 crésols (I-4-5 xylénol "Prolabo" et le I-3-5 et I-2-4 xylénols de la Gesellschaft für Teerwertung).

Les constantes physiques (mesurées avec un thermomètre vérifié et gradué au 1/10) auxquelles nous nous sommes arrêté étaient les suivantes :

T A B L E A U I.

Corps	Point de fusion	Point d'ébullition sous 760 mm.
Phénol 	40°1	181°5
Ortho Crésol 	29°9	190°9
Meta Crésol 	10°9	202°3
Para Crésol 	30°9	201°5
2,5 xylénol 	74°6	
2,6 xylénol 	63°2	
2,4 xylénol 	64°7	
		

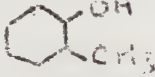
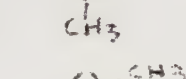
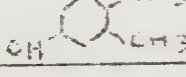
Les valeurs trouvées dans la littérature pour ces différences constantes sont très divergentes.

Nos valeurs correspondent cependant assez bien avec celles produites par Jean TIMMERIANS dans son Ouvrage "Les solutions concentrées".

-----=-----

.../...

T A B L E A U I.

Corps	Point de fusion	Point d'ébullition sous 760 mm.
Phénol 	40°1	181°5
o Crésol 	29°9	190°9
m Crésol 	10°9	202°3
p Crésol 	30°9	201°5
2,5 xylénol 	74°6	
2,5 xylénol 	63°2	
2,4 xylénol 	64°7	
		

Les valeurs trouvées dans la littérature pour ces différences constantes sont très divergentes.

Nos valeurs correspondent cependant assez bien avec celles produites par Jean TIMMERIANS dans son Ouvrage "Les solutions concentrées".

-----=:-----

.../...

C H A P I T R E I I .

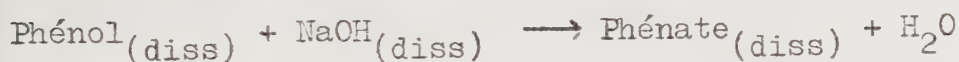
NEUTRALISATION DU PHENOL ET DES CRESOLS.

I - E T U D E T H E R M O M E T R I Q U E .

L'hydrogène de l'hydroxyl phénolique présente les caractères de celui des acides faibles; sous l'action des bases alcalines il donne les sels correspondants : les phénolates ou phénates.

Ces sels sont solubles et stables dans l'eau ; ils se forment avec un dégagement de chaleur relativement important.

Les données thermochimiques pour la réaction :



et les suivantes : (1)

pour le phénol	$\Delta H = - 7605 \text{ cal}$	(H. LUNDEN - (67)
	$\Delta H = - 7660$	(WERNER - (68)
pour l'orthocrésol	$\Delta H = - 8190$	(BERTHELOT - (69)
pour le paracrésol	$\Delta H = - 8290$	(")

synthèse de nos essais :

1) Neutralisation du phénol.

Nous avons opéré en milieu aqueux.

La solution à doser était obtenue par dissolution du phénol à raison de 50 gr. (0,425 mole) par litre.

La solution réagissante était, soit de la soude, soit de la potasse approximativement 5 N.

RÉSULTATS :

En suivant le mode opératoire précédemment décrit avec une solution de 5,023 N nous avons obtenu les valeurs du tableau II et de la figure 2.

.... /

Nous adoptons pour caractériser la chaleur de réaction à température et à pression constantes, c'est-à-dire la variation d'enthalpie, le symbole ΔH . Cette grandeur est négative pour les réactions exothermiques si on convient de compter positivement la chaleur absorbée par le système considéré.

T A B L E A U II.

Curve	Solution 0,425 N.	Virage théorique	Virage pratique
a	100 cm ³	8,46	8,50
b	100 cm ³	"	8,52
c	150 cm ³	12,70	12,75

2) Neutralisation des Crésols.-

Pour avoir une bonne précision dans l'interprétation des courbes, il est nécessaire que les 100 ou 150 cm³ de la solution phénolique soient à une teneur suffisante pour obtenir une neutralisation complète après l'addition d'environ 10 cm³ de la solution alcaline.

Si l'on utilise une soude approximativement 5 N, il faut prévoir en réaction, dans le cas des crésols, 4 gr. de produits.

Cette valeur est nettement supérieure au maximum de leurs solubilités dans l'eau aux températures ordinaires ; d'autre part, en l'absence d'une fraction non dissoute, les courbes sont irrégulières; nous avons utilisé des solutions alcooliques de crésols. Résultats (Tableau III et fig. 3).

On dissolvait dans 100 cm³ d'alcool 96°, une quantité pesée de crésol et titrait avec une solution de soude aqueuse 4.930 N (courbes a-b-c) ou une solution alcoolique de soude 2,187 N (courbe d).

T A B L E A U III.

Curve	Poids de Crésol	Virage théorique	Virage pratique
a	4 g. I62 méta	7,81	7,75
b	4, 032	7,57	7,65
c	4, III para	7,73	7,70
d	4, 056 para	17,17	17,25

3) Neutralisation des mélanges phénol-crésols.-

La figure 4 reproduit les courbes que nous avons obtenues en titrant une solution aqueuse de potasse 2,522 N à une solution alcoolique des phénols.

.../...

Fig. 2

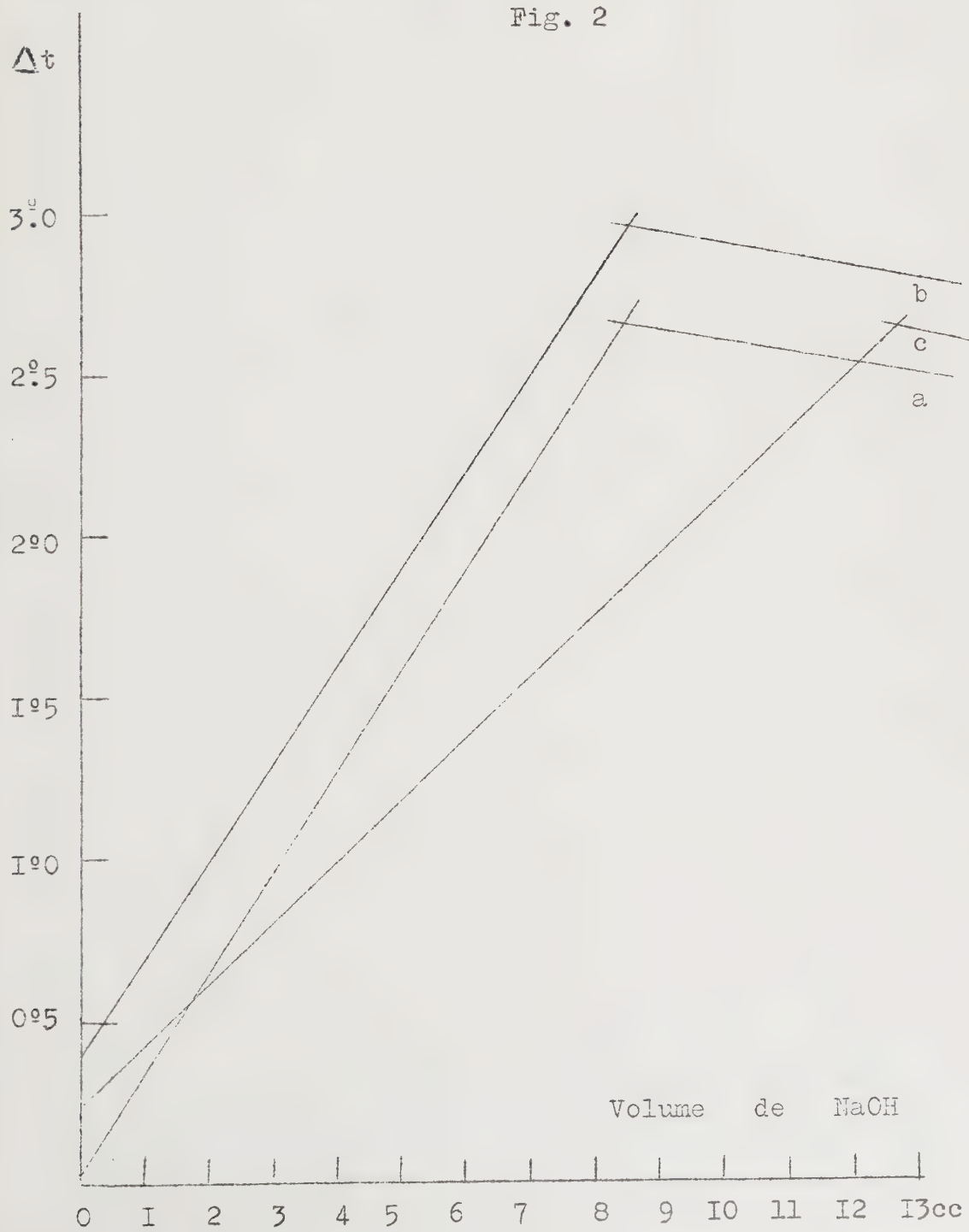
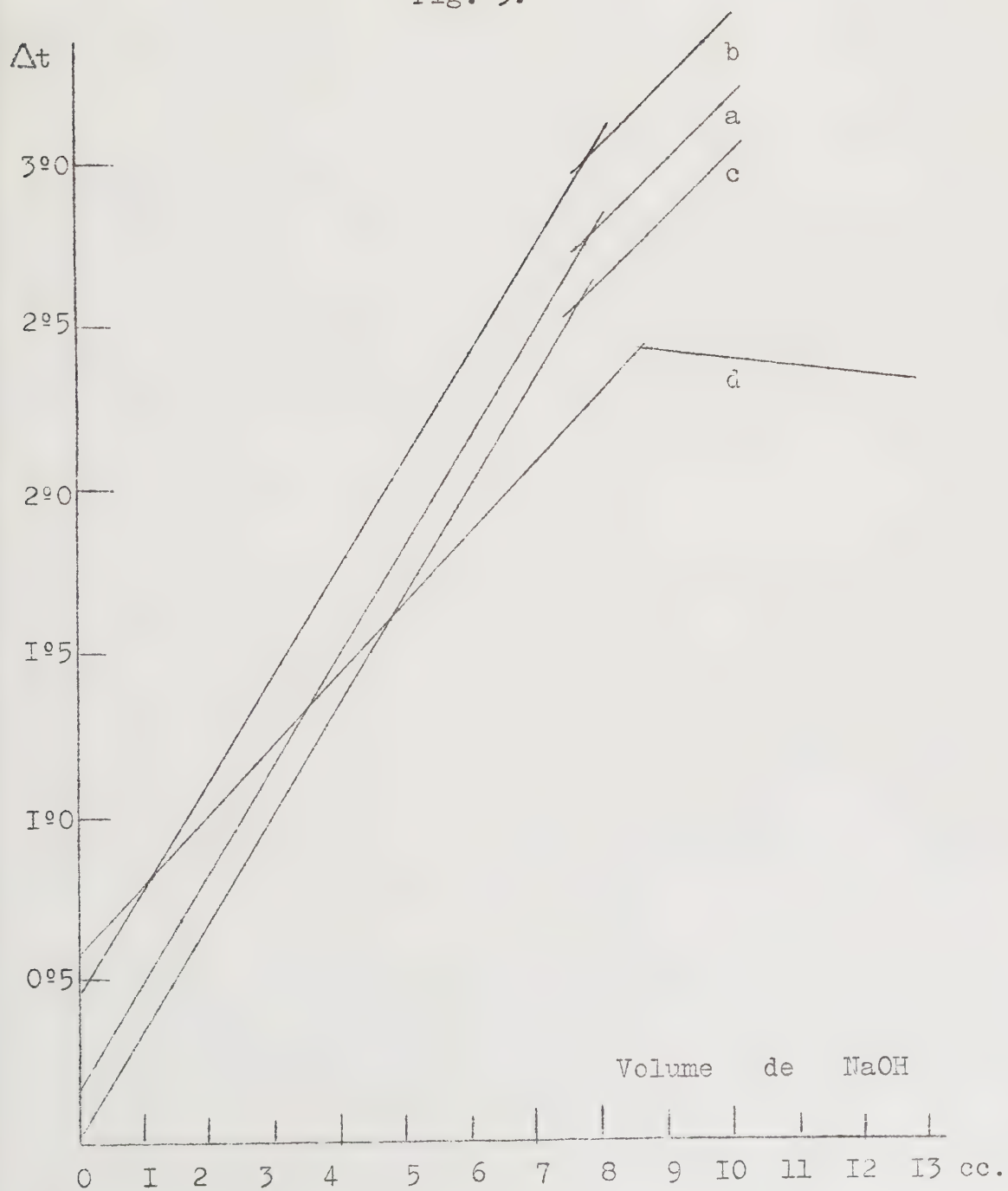


Fig. 3.



T A B L E A U I V.

Curve	Poids de mélange	Virage théorique	Virage pratique
a	2 g. de phénol + 1 gr. Ortho	12.10	12.15
b	2 g. de phénol + 1 gr. Méta	12.10	12.10
c	2 gr. de phénol + 1 gr. Para	12.10	12.00
d	1 g. de phénol + 2 gr. Para	11.56	11.65
e	1 g. de phénol + 1 gr. méta + 1 gr. Para	11.56	11.55

Ces résultats montrent que les très faibles écarts entre les valeurs de neutralisation du phénol et de ses homologues ne permettent de saisir des stades successifs dans la salification des différenciations, aussi n'obtient-on qu'une seule brisure correspondant au point de la réaction de la soude sur l'ensemble des fonctions acides.

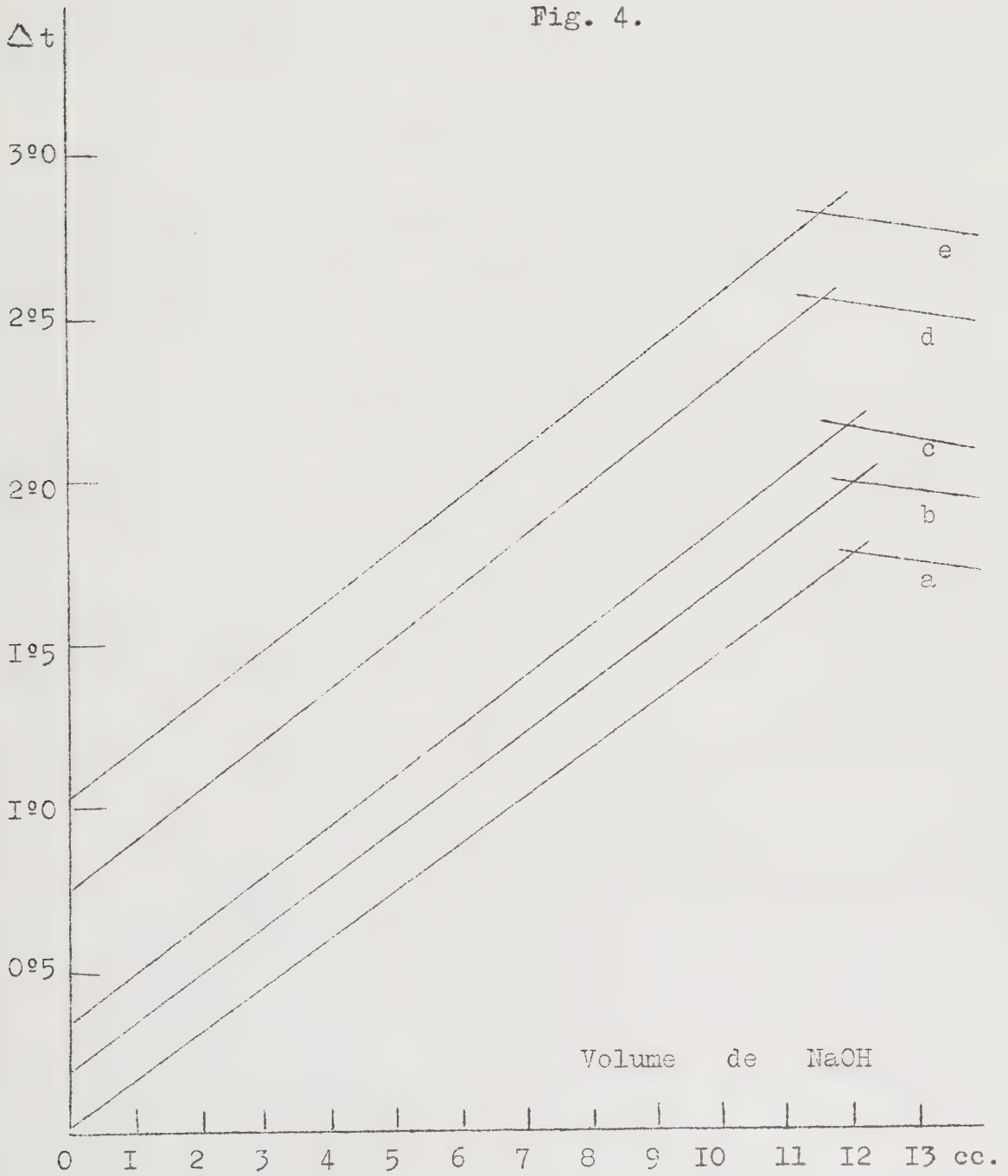
REMARKS :

La précision des résultats est fonction de la netteté de la courbe. Pour obtenir cette netteté il est important que les branches de la courbe soient des droites et que leur angle soit aigu. La première condition est d'autant mieux remplie que les points sont déterminés avec une précision relative meilleure. Pour un thermomètre donné il faut éviter de grandes variations de température donc utiliser des solutions relativement concentrées. Avec une solution 5 N nous avons, pour un volume de 150 cm³ dans le Dewar, une élévation de température de l'ordre de 0°30 par cm³ ce qui est excellent. Dans le cas de soude 2 N, la dilution reste bonne. Les concentrations correspondantes des solutions diluées étant 1/3 et 1/8 Mole au litre, on voit que la méthode est applicable dans un intervalle important de teneurs en phénols.

Cependant, même pour des solutions concentrées, le graphique ne compose pas de droites. En effet, avec la dilution, les températures des deux solutions réagissantes ne sont plus les mêmes et surtout la masse du calorimètre augmente. Etant donné cette augmentation finale de volume on est pratiquement conduit à des arcs de courbes très tendus qu'il est difficile d'extrapoler.

..../...

Fig. 4.



Pour avoir un angle aigu à la brisure il est préférable d'utiliser une solution alcoolique de soude ou de potasse. En effet, avec des solutions aqueuses, la courbe reste ascendante par suite de la chaudière de dilution dans l'alcool et la brisure se présente sous la forme d'un angle obtus et se détermine avec moins de précision.

En conclusion les résultats pratiques obtenus le sont toujours avec une erreur maximum de 1%; une méthode graphique ne permettant pas de d'obtenir une précision plus grande.

II - ETUDE CONDUCTOMETRIQUE. -

KOLTHOFF(70) a déjà proposé la méthode conductométrique pour suivre la neutralisation des phénols. Il a montré que cette forme de dosage s'appliquait non seulement au phénol et à ses homologues, mais également aux acides phénols, au diphénols, aux naphthols, aux acides naphthols sulfoniques, etc....

Il n'a cependant pas étudié la neutralisation des mélanges due d'un dosage sélectif des constituants, objet de nos recherches.

Etude de nos essais.

1) Neutralisation du phénol et des Crésols.-

Nous avons utilisé une solution aqueuse de potasse 0,424 N. Dans ces conditions le dosage s'effectuant sur 200 cm³, nous nous trouvons dans les limites de la solubilité des crésols, il est donc possible d'utiliser l'eau comme solvant.

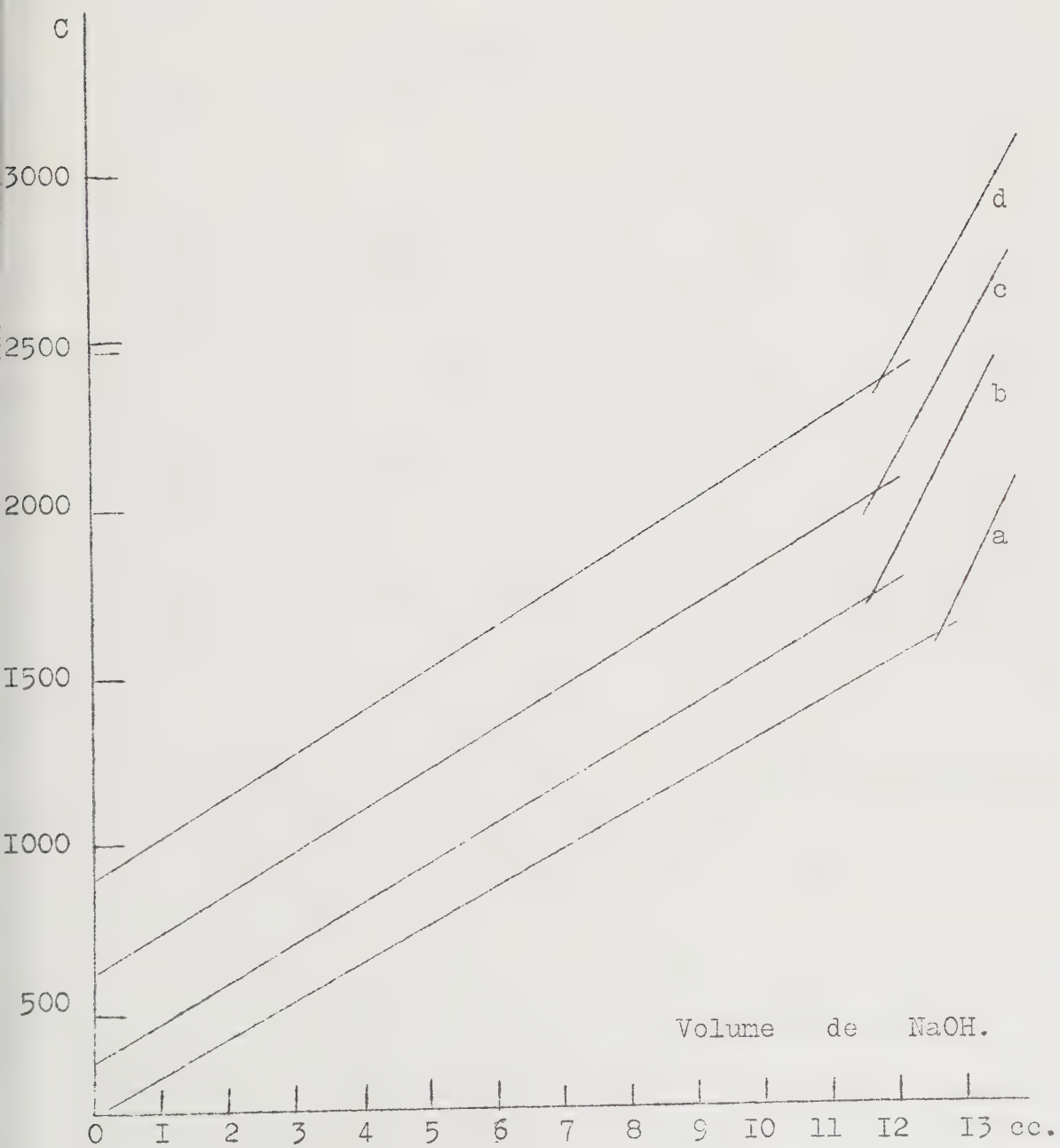
En milieu alcoolique (96%) la brisure est peu nette, les deux parties de la courbe faisant entre elles un angle très obtus.

T A B L E A U V (fig. 5).

Courbe	Phénol	Virage théorique	Virage pratique.
a	512 mg. de phénol	12.81	12.70
b	537 mg. ortho	11.72	11.65
c	542 mg. méta	11.83	11.75
d	540 mg. para	11.79	11.80

.../...

Fig. 5.



En milieu plus dilué 0,100 g. de métacrésol dans 200 cm³ de solution titrée par de la potasse aqueuse 0,0849 N, la brisure reste enco-
lée et à sa place : (Fig. 6)

virage théorique II,7
virage pratique II,85 et II,8.

2) Neutralisation des mélange phénols-crésols.

Nous avons opéré en milieu aqueux en utilisant une solution de potasse 0,520 N (Tableau VI - Fig. 7).

T A B L E A U VI.

Carbe	Constituants du mélange	Virage théo- rique pour une neutralisation totale	Virage pratique
a	$\frac{1}{2}$ Ortho + $\frac{1}{2}$ Para = 535 mg.	9.52	9.45
b	$\frac{1}{2}$ Ortho + $\frac{1}{2}$ Méta = 542 mg.	9.66	9.60
c	Phénol (190 mg) + 3 crésols = 600 mg.	II.17	II.30
d	Phénol (196 mg) + 3 crésols = 612 mg.	II.40	II.50
e	L/3 ortho + I/3 Méta + I/3 Para = 603 mg.	IO.72	II.65

Ces résultats montrent que l'on ne peut doser par conducto-
métrie que l'ensemble de la fonction phénol comme c'était le cas pour
dosage thermique.

REMARQUES :

1°) Les solutions de phénol étant moins conductrices que
celles des phénates correspondants, les conductibilités croissent cons-
amment avec l'addition de la solution alcaline.

2°) En ordonnées nous avons porté les conduc tibilités in-
verses des résistances.

Les mesures effectuées avec la cellule de réaction précédem-
ment décrite nous ont conduit à des résistances variant dans le cas de
neutralisation du phénol de 1500 à 60 ohms; les inverses passent,
dans ces conditions, de 0,0006 à 0,0160.

Les unités utilisées dans le tracé des courbes correspon-
dent donc au 10⁵ ohm⁻¹.

.../...

Fig. 6.

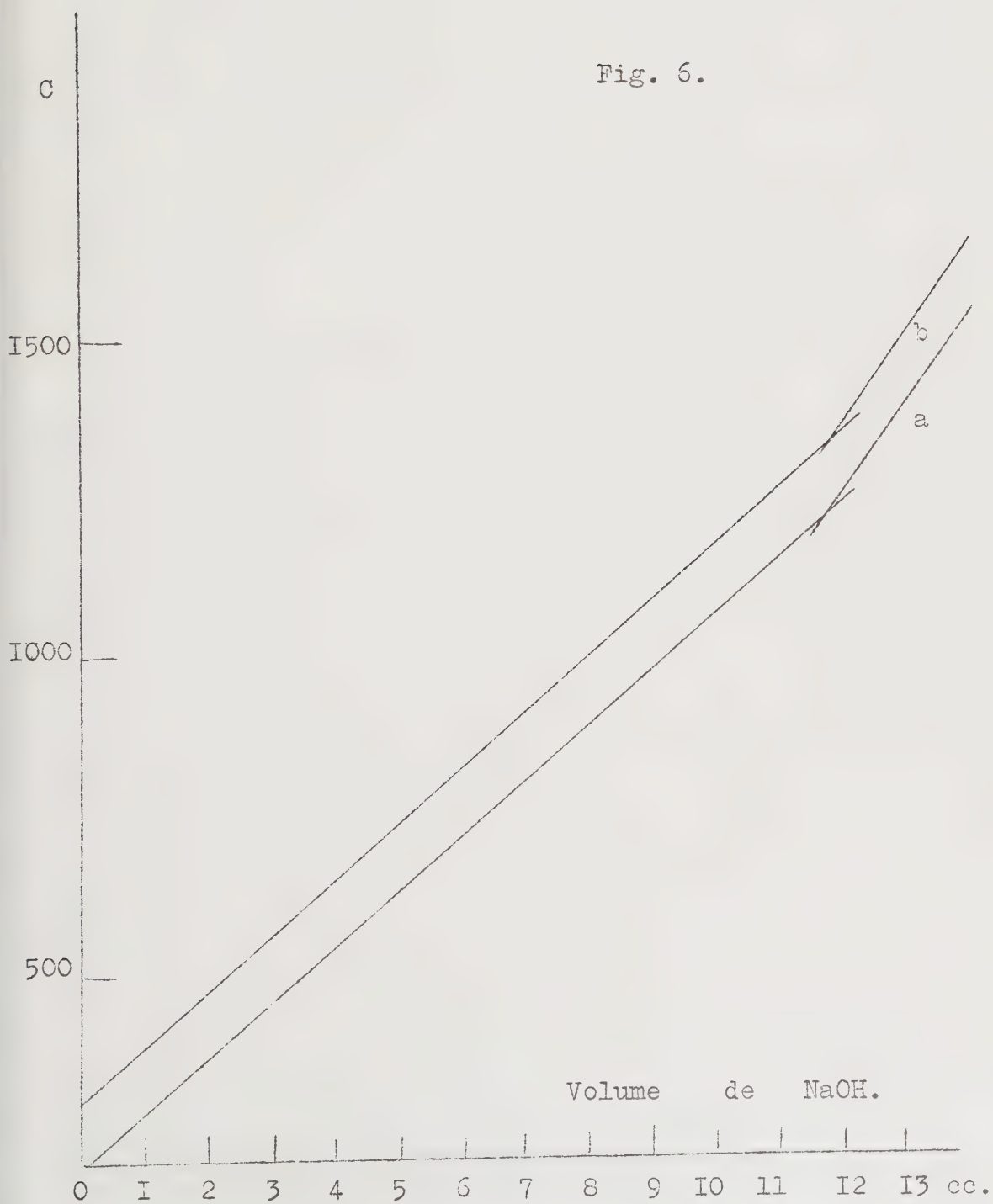
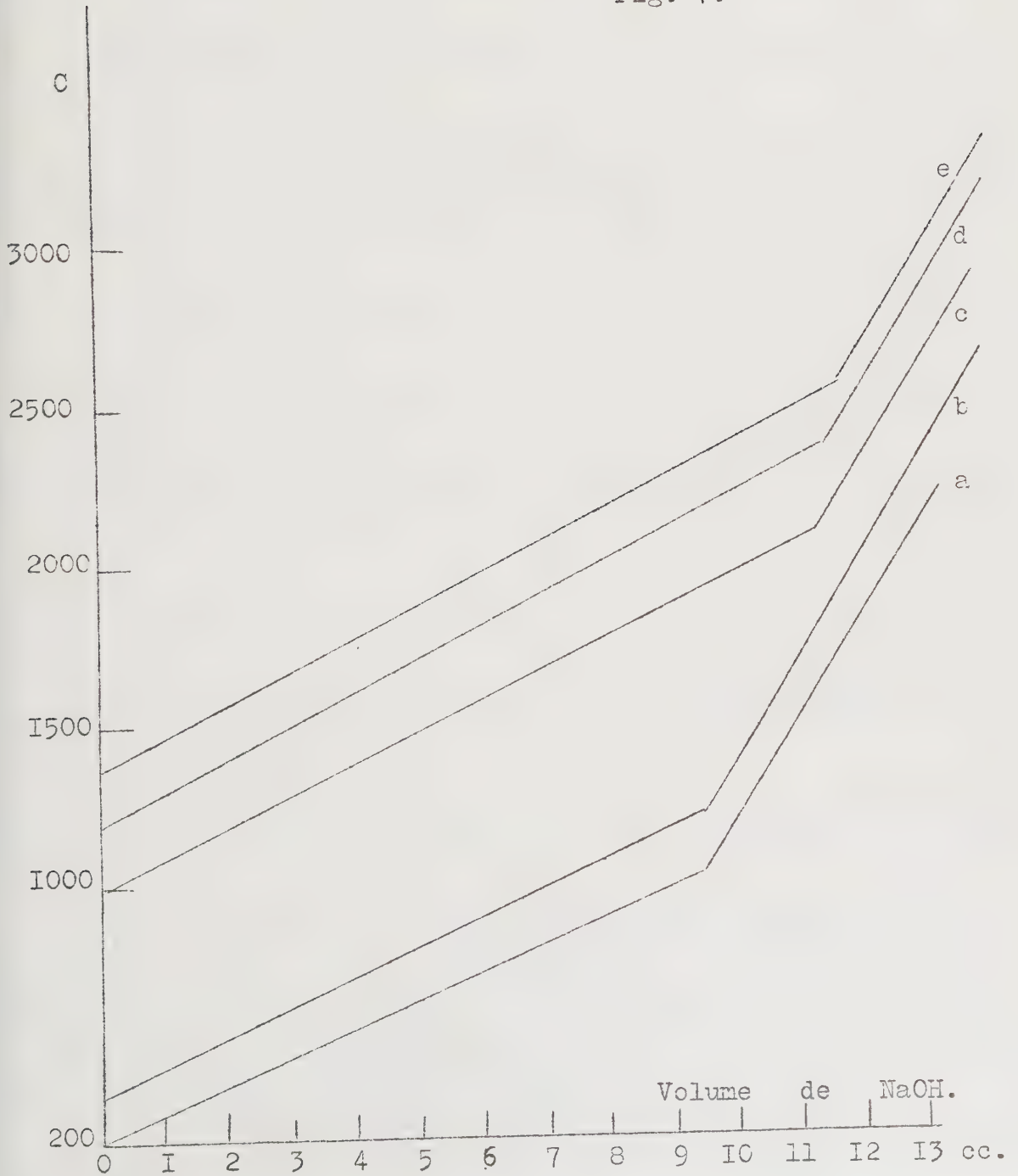


Fig. 7.



Ces valeurs, absolues pour notre appareillage particulier, enseignent aucunement sur la conductibilité spécifique seule permettant des comparaisons avec les solutions d'autres composés.

3°) La conductibilité spécifique, directement liée à la conductibilité que nous mesurons dans la méthode, est fonction de la concentration des solutions.

En général elle croît en même temps que celle-ci, passe par un maximum, et décroît ensuite.

Dans l'intervalle de concentration que nous avons utilisé elle est croissante.

La variation étant beaucoup plus sensible pour les acides et les bases fortes que pour les sels ou le phénol, il s'ensuit un changement d'allure beaucoup plus marqué dans les courbes correspondant à l'utilisation des solutions concentrées.

Notre choix s'est fixé sur l'emploi de solution alcaline $\frac{N}{2}$ pendant, avec des solutions $N/10$ les résultats restent précis. Les solutions phénoliques correspondantes sont $N/40$ et $N/200$.

4°) Notre conductomètre permettant d'apprécier avec une erreur maximum de l'ordre de $\frac{1}{2}\%$, la résistance des solutions d'électrolyte et la variation minimum de celle-ci par l'addition de 1 cm³ de titrant étant de 19 Ω pour une valeur mesurée de 100 Ω environ, le tracé de la courbe est précis et l'alignement des points aisément réalisé.

Les facteurs qui peuvent nuire à cette précision sont la dilution et l'élévation de température.

Le terme de la réaction se plaçant après l'addition de 10 cm³ de la solution alcaline, et le volume initial étant de 200 cm³, la première cause d'erreur est très faible.

La conductibilité spécifique varie de façon sensible avec la température. La variation est fonction de la nature et de la concentration de la substance considérée.

Dans nos essais l'élévation maximum de température avec les concentrations et les volumes utilisés atteint en fin de réaction environ 17°9. Nous avons constaté d'autre part, que la résistance d'une solution de phénate varie de 103 Ω à 5 à 103 Ω pour une élévation de température de 1°9 (la température initiale étant de 17° environ). Cette différence ne conduit pas à des erreurs sensibles et dispense de placer la cellule de conductibilité dans un thermostat.

.../...

En pratique les résultats trouvés le sont avec une précision le, sinon supérieure, à ceux que nous donnait la méthode thermométrique.

CONCLUSIONS :

Les deux méthodes précédentes appliquées à l'étude de la réaction de neutralisation des mélanges de phénol-crésols ne permettent pas une détermination de la teneur de chacun des constituants.

Leur intérêt réside dans la possibilité qu'elles procurent doser rapidement et de façon précise, la somme des phénols.

Suivant la dilution de la solution à analyser il sera plus avantageux d'opérer par conductométrie ou par thermométrie. La première méthode donne d'excellents résultats à partir de solution à 100 mole au litre et la seconde à 1/8 mole/litre.

La méthode thermométrique demeure cependant moins coûteuse. Sa mise en oeuvre ne nécessitant que l'emploi d'un vase Dewar et d'un thermomètre différentiel que tout laboratoire peut facilement avoir à disposition.

-----:::-----

.../...

C H A P I T R E I I I .

NEUTRALISATION DE QUELQUES DERIVES DES PHENOLS,

ET DES CRESOLS.

Devant les échecs des méthodes précédentes au point de vue analyse des mélanges nous avons pensé qu'en exaltant l'acidité des roxylys phénoliques par l'introduction de substituants sur le noyau nous pourrions différencier suffisamment les acides à neutraliser et obtenir par thermométrie ou conductométrie plusieurs brisures de cours de cette neutralisation.

Parmi les substituants faciles à introduire sans toucher à la fonction phénol, les halogènes et tout particulièrement le brome, paraissent les plus indiqués.

L'action du brome conduit à la formation de 2-4-6-tribromophénol, 2-4-6 tribromométacrésol et seulement dibrome-ortho et para-crésol.

C'est LANDOLT(71) qui proposa cette réaction en vue d'une analyse; il utilisait l'eau de brome que KOPPESCHAAR(72) remplaça par le mélange bromure-bromate de potassium.

En milieu acide le brome est produit suivant :



Une méthode couramment utilisée consiste à doser l'excès de brome libéré dans la réaction précédente, après action sur les phénols, à l'aide de l'iodure de potassium. On estime l'iode mis en liberté avec une solution d'hyposulfite.

La composition des dérivés obtenus a fait l'objet de controverses entre : KOPPESCHAAR(72), LANDOLT(71), MASCARELLI(73), BJONEDIKT(74), WEINICH & BONDI(75), RUMPF(76), SEUBERT(77), BECKURTS(78), WITT, KENNER, SILK(79), etc....

De l'examen de toutes ces publications on peut conclure que la fixation de l'halogène dépend des conditions opératoires et en particulier :

.../...

- 1°) de l'excès de brome libre;
- 2°) du temps durant lequel le brome reste en contact avec la solution phénolique.

En effet, avec le temps et en présence d'un fort excès d'hydrogène, l'hydrogène de l'hydroxyl phénolique est remplacé. DITZ & DIVODA(80), AUTENRIETH & BEUTTEL(81), SEIDELL(82).

Ces bromures sont décomposés par l'acide iodhydrique suivant la réaction du type :



Cette réaction est complétée pour le phénol (REDMAN(83)) et le catacrésol (PENCE(84)). Elle est plus lente pour les dérivés des autres phénols ce qui explique les résultats anormaux très souvent constatés dans leurs dosages.

Un excès de brome provoque également avec le temps la substitution du groupe méthyl (AUTENRIETH & BEUTTEL(81)).

Nous avons utilisé un mode opératoire très proche de celui proposé par KOLTHOFF(85) et plus récemment encore EISENBERG.

Cet auteur a entrepris une étude approfondie de cette réaction. Après avoir discuté les résultats antérieurs, c'est-à-dire les avantages réciproques des titrages direct et indirect, de l'utilisation de l'eau de brome ou du mélange bromure-bromate, il a proposé de nouvelles méthodes pour suivre les stades de cette bromuration.

1° - A l'aide d'un photomètre de PULFRICH(86) il a tracé des courbes de coloration obtenues en titrant par le mélange bromure-bromate les solutions de divers phénols renfermant des matières colorantes plus ou moins rapidement attaquées par le brome. Il observe des points d'inflexion dans le cas de colorants judicieusement choisis.

2° - Il a étudié potentiométriquement(87) la bromuration; la méthode semblable a été proposée pour les microdosages des phénols par CHIRKOW.

3° - Il a déterminé(88) le terme de la réaction "électrométriquement". Un excès de brome amène une polarisation des 2 électrodes de platine plongeant dans la solution où s'effectue la réaction.

Mis à part le premier de ces procédés qui pourrait donner lieu à des mises au point d'applications analytiques plus étendues, nous ne pensons pas qu'il soit intéressant de poursuivre dans cette voie pour un dosage des phénols.

.../...

En effet, la réaction de bromuration est lente et le terme certain, surtout si l'on opère sans excès de réactif. L'auteur admet ces difficultés et dans ses publications montre que le phénol fixe rapidement un premier atome de brome, moins rapidement le second, et très lentement le troisième. Le métacrésol donne de meilleurs résultats. Le para et l'orthocrésol fixent rapidement le premier atome et lentement le deuxième. Dans tous les cas, les résultats sont peu précis.

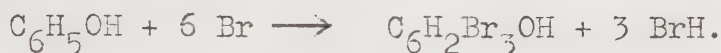
Nous avons essayé de suivre cette réaction thermométriquement. Par l'addition de l'acide au mélange des solutions de phénol et de bromure-bromate nous avons été gêné par la grande chaleur de libération du brome. En utilisant l'eau de brome l'équilibre de température n'est pas atteint après 6 minutes; dans ces conditions la méthode perd son intérêt de rapidité et de précision.

D'autre part, on ne pourrait certainement que déterminer le terme final et non des différences appréciables pour les divers composés, aussi avons-nous surtout étudié la neutralisation des dérivés halogénés.

Pratique de nos essais. -

Préparation des dérivés bromés.

La formation du tribromophénol s'effectue suivant la réaction:



Nous avons déjà montré que le mélange bromure-bromate libère le brome en milieu acide d'après le schéma :



94 gr. de phénol correspondent donc théoriquement :

167 gr. de $\text{BrO}_3 \text{ K}$

595 gr. de Br K

219 gr. de ClH

Pratiquement nous dissolvons 1 gr. de phénol ou de métacrésol dans 250 cm³ d'eau.

Nous ajoutons 15 cm³ d'une solution de BrK à 430 gr./lit. soit 6,45 gr. et 35 cm³ d'une solution de $\text{BrO}_3 \text{ K}$ à 50 gr./litre, c'est-à-dire 1,75 gr.

.../...

Nous agitons le mélange ainsi préparé et laissons tomber goutte à goutte 13 cm³ d'une solution 5 N d'acide chlorhydrique ce qui représente 2 gr 375.

Le dérivé bromé précipite sous la forme de flocons blancs volumineux.

Après 1/4 d'heure de réaction nous le filtrons et le lavons à l'eau (sa solubilité dans l'eau à 18° est de 0 g.07 au litre). Le dérivé tribromé est alors dissous dans 150 cm³ d'alcool ou du mélange eau-alcool.

Cette solution est placée dans le vase Dewar ou dans la cellule de conductibilité pour y être neutralisée suivant :



Dans le cas de l'ortho et du paracrésol qui ne fournissent pas des dérivés dibromés, nous devons consommer théoriquement pour 08 gr. :

396 gr. de BrK
111 gr. de BrO₃K
146 gr. de ClH³

En conservant les excès précédemment admis nous n'utilisons pour 1 gr. de ces crésols que :

10 cm ³ de BrK	430 gr/litre
24 cm ³ de BrO ₃ K	50 gr/litre
9 cm ³ de ClH ³	5 N.

Les volumes de réactif indiqués sont calculés pour 1 gr. de phénol ou de crésols dans nos essais nous en avons utilisé une fraction correspondant au poids des produits phénoliques mis en jeu.

Nous avons pris les points de fusion des dérivés bromés préparés après lavage et dessiccation. Les valeurs ainsi déterminées sont les suivantes :

Tribromophénol	PF = 93°
Tribromométacrésol	PF = 83°
Dibromoorthocrésol	PF = 57°
Dibromoparacrésol	PF = 49°

Nous avons obtenu pour plusieurs essais des valeurs relativement constantes ce qui peut être considéré comme un signe de la bonne préparation de ces dérivés.

.../...

I - ETUDE THERMOMETRIQUE DE LA NEUTRALISATION DES DERIVES BROMES.

Nous avons opéré en milieu alcoolique.

Suivant les enseignements tirés de la simple neutralisation des phénols et crésols et développés au chapitre précédent, nous avons utilisé une solution de soude alcoolique de titre I,762 N.

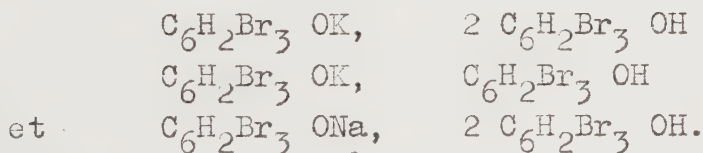
Nous avons d'abord suivi la neutralisation des dérivés bromés seuls. Les valeurs obtenues correspondent au tableau VII et fig.8.

T A B L E A U VII.

Courbe	Phénol au départ	Virage théorique	Virage pratique
a	2 gr. de phénol	12.07	12.00
b	2 gr. d'ortho	10.52	10.50
c	2 gr. de méta	10.52	10.40
d	2 gr. de para	10.52	10.50

Les diagrammes obtenus sont très nets et ne donnent lieu qu'à une seule brisure.

Nous signalons ici que SCHÜLKE & MAYER(89) ont pu isoler dans la neutralisation du tribromophénol par la soude et la potasse, des composés intermédiaires suivants :



Nos courbes ne laissent apparaître aucune anomalie en dehors de la brisure correspondant à la formation du sel de sodium ou de potassium

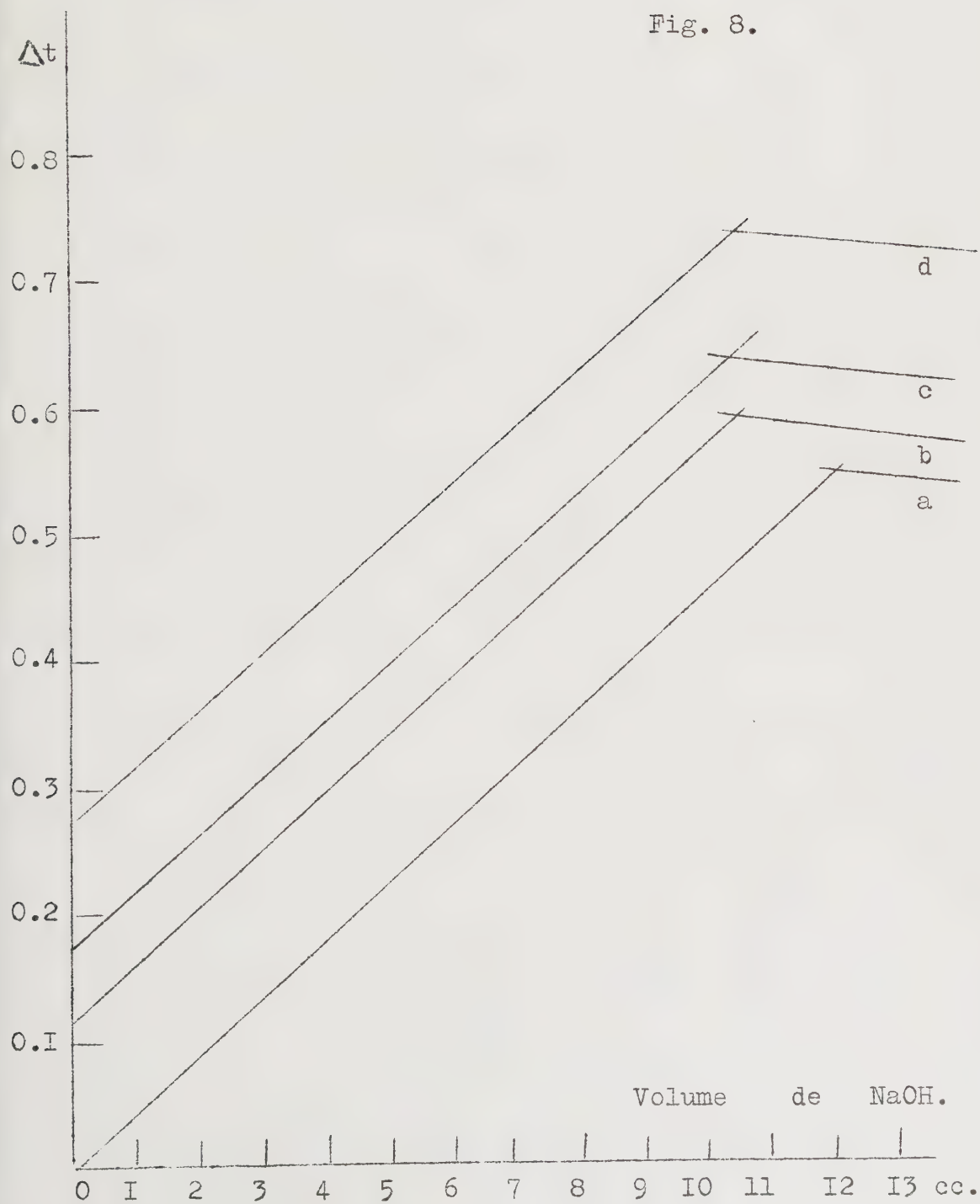


Nous avons ensuite étudié la neutralisation de chaque dérivé bromé en mélange avec le phénol correspondant (Tableau VIII - fig.9).

Le tracé des courbes laisse apparaître deux brisures permettant de différencier la neutralisation du phénol proprement dit de celle de son dérivé.

.../...

Fig. 8.



Nous avons utilisé une soude alcoolique I,762 N.

T A B L E A U V I I I .

Courbe	Mélange	Virages		Virages	
		théoriques		pratiques	
a	1 g. phénol bromé + 1 g phénol	6.04	12.07	6.00	12.00
b	1 g 2 + 0 g 8	7.24	12.07	7.10	12.00
c	1 g. méta bromé + 1 g. méta	5.25	10.52	5.20	10.45
d	1 g. 2 + 0 g. 8	6.00	10.52	5.90	10.40
e	1 g. ortho bromé + 1 g. ortho	5.25	10.52	5.00	10.50
f	1 g. 2 para bromé + 0 g.8 para	6.00	10.52	5.75	10.45

Le terme de la neutralisation du dérivé tribromé est déterminé sur le graphique avec une excellente précision. Par contre, pour les dérivés dibromés le résultats est beaucoup moins sûr, la différence entre les chaleurs de réaction de la soude sur ces produits et sur les crésols correspondants étant plus faible.

Dans la troisième série d'études nous avons neutralisé les mélanges des dérivés bromés (tableaux IX et X - fig. 10 et 11). En pratique, à partir du phénol et des crésols purs, nous constituons des mélanges variés que nous bromions suivant le mode opératoire habituel.

Après lavage et dissolution dans l'alcool nous titrions à la soude alcoolique I,762 N.

T A B L E A U I X .

Courbe	Mélange	Virages		Virages	
		théoriques		pratiques.	
a	1,2 g. phénol + 0,8 g. méta	7.25 et 11.45		-	11.25
b	1,5 g. ortho + 1.0 g. para	7.88	13.14	-	13.00
c	1,2 g. phénol + 0.8 g. ortho	7.25	11.45	7.20	11.30
d	1,0 g. méta + 1,5 g. ortho	5.25	13.14	5.15	13.05
e	0,8 g. phénol + 1,2 g. para	4.83	11.13	4.60	11.05
f	1,5 g. méta + 1 gr. para	7.88	13.14	7.85	13.00

.../...

Fig. 3.

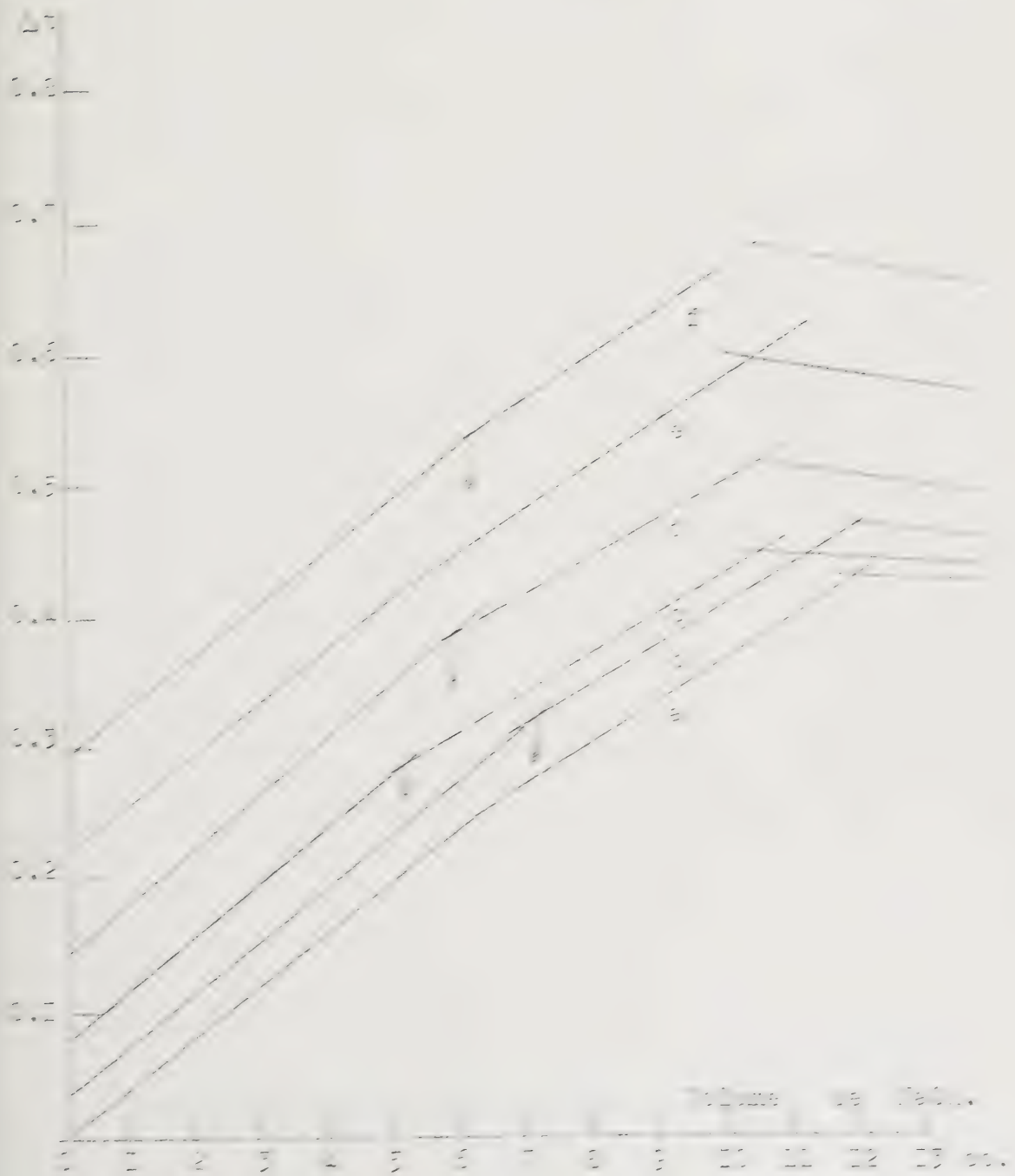
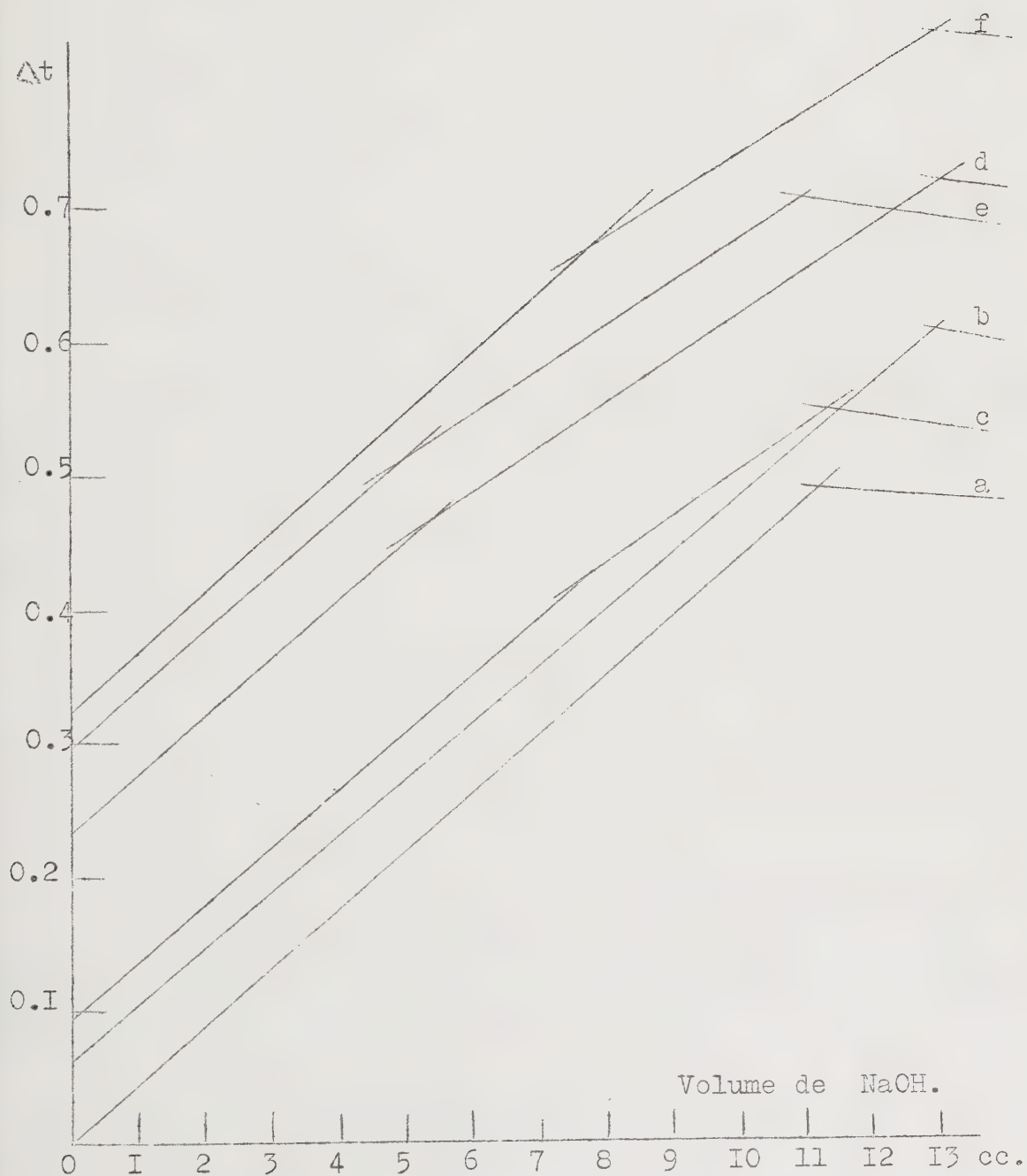


Fig. 10.



T A B L E A U X.

Courbe	Mélange	Virages théoriques	Virages pratiques
a	(0.6 g. phénol + 0,6 méta) (0.6 g. ortho + 0,6 para	6.77 et 13.07	6.65 et 13.0
b	(0.6 g. phénol + 0.6 méta) (0.6 g. (ortho + para)	6.77 9.92	6.45 9.85
c	(0.6 Méta) (0.6 Ortho + 0.6 para	3.15 9.45	2.95 9.40
d	idem	idem	3.00 9.40

Les résultats obtenus confirment l'hypothèse que nous émet-
tions au début de ce chapitre.

La présence des 2 brisures dans les courbes thermométriques
permet une détermination de la quantité de phénol et de métacrésol
d'une part, de ortho et paracrésol d'autre part, dans un mélange com-
prenant ces quatre produits.

C'est la chaleur de neutralisation des dérivés tribromés
qui est la plus importante et la soude réagit sur eux en premier.

II - ETUDE CONDUCTOMETRIQUE DE LA NEUTRALISATION DES DERIVES BROMES.

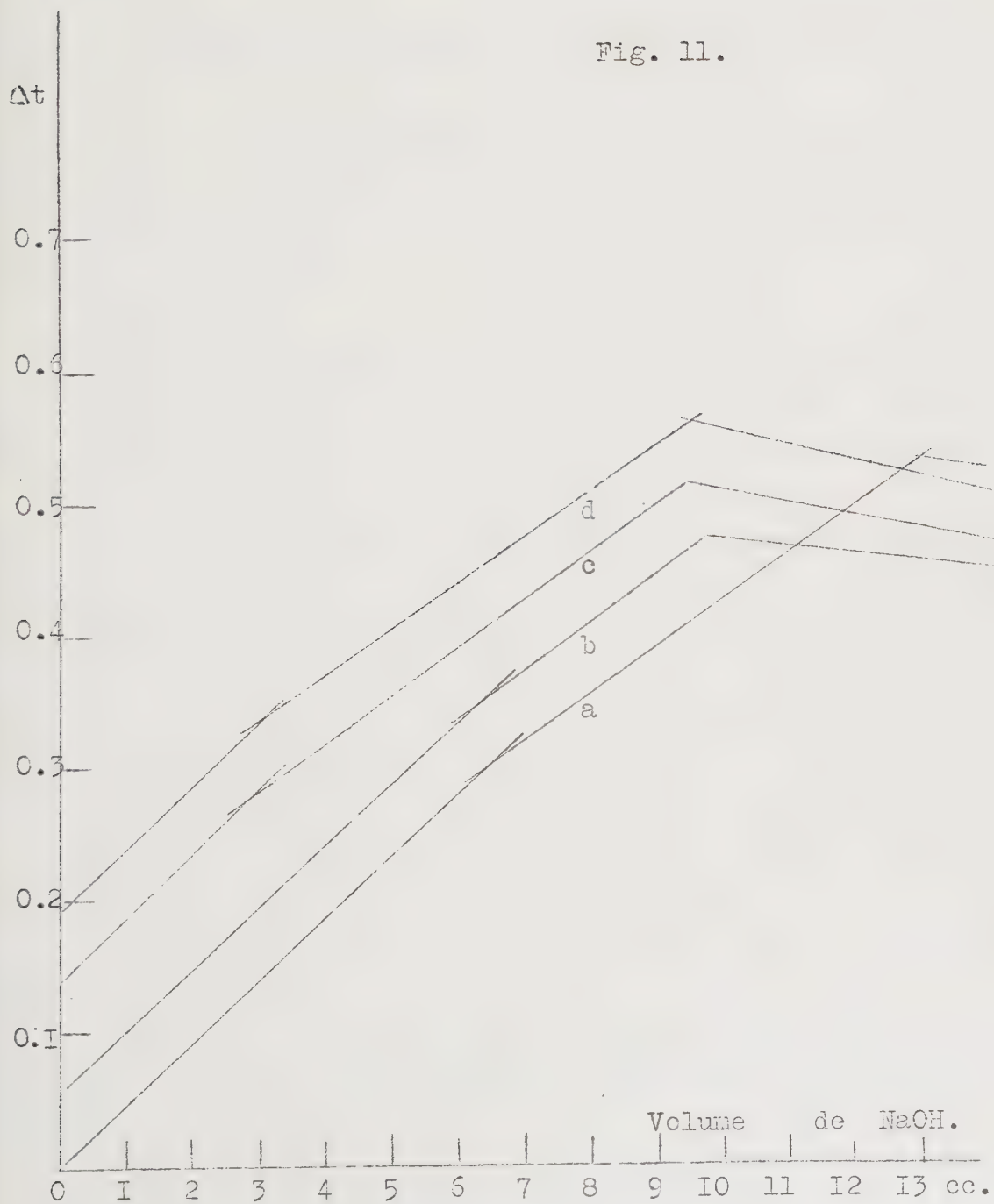
Le mode opératoire suivi dans la bromuration reste le même;
seules les quantités de produits mises en réaction diminuent, la métho-
de conductométrique permettant un dosage en milieu beaucoup plus dilué
que la méthode thermométrique.

D'autre part, le précipité de dérivés bromés lavé à l'eau
se dissout dans un mélange eau-alcool (25% d'eau environ); dans ces
conditions la solubilisation reste excellente ce qui est nécessaire
si l'on veut une réaction régulière et la présence d'eau rendant le
milieu beaucoup plus conducteur permet de faire les mesures dans des
conditions favorables.

Nous avons utilisé une solution de soude aqueuse 0.488 N.

.../...

Fig. 11.



Les essais ont été conduits de la même façon que dans la méthode précédente. Nous avons étudié la neutralisation,

des dérivés bromés de chacun des phénols;

de chaque dérivé bromé en mélange avec le phénol correspondant;

des mélanges de dérivés bromés/

Les résultats sont inscrits dans les tableaux suivants correspondant aux figures I2 et I3.

T A B L E A U XI.

Courbe	Mélange	Virages théoriques	Virages pratiques
a	341 mg. Phénol.	7.43	7.35
b	514 mg. Ortho	9.75	9.70
c	306 mg phénol bromé + 284 phénol	6.67 et 12.86	6.50 & 12.80
d	223 mg ortho bromé + 432 ortho	4.23 et 12.43	4.00 12.40

T A B L E A U XII.

Courbe	Composition	Virages théoriques	Virages pratiques
a	318 mg. phénol + 343 méta	6.93 et 13.43	- 13.40
b	283 ortho + 306 para	5.37 11.17	- 11.00
c	297 phénol + 320 para	6.47 12.54	6.55 12.65
d	163 phénol + 212 méta + 345 (ortho + para)	7.58 14.12	7.40 14.10
e	264 méta, 382(ortho+ para)	5.00 12.25	5.20 12.15

Nous arrivons aux mêmes conclusions qu'avec la méthode thermométrique, à savoir :

- a) Les dérivés tribromés et dibromés se neutralisent successivement;
- b) La soude et la potasse réagissent d'abord sur les produits trihalogénés.

..../...

Fig. 12.

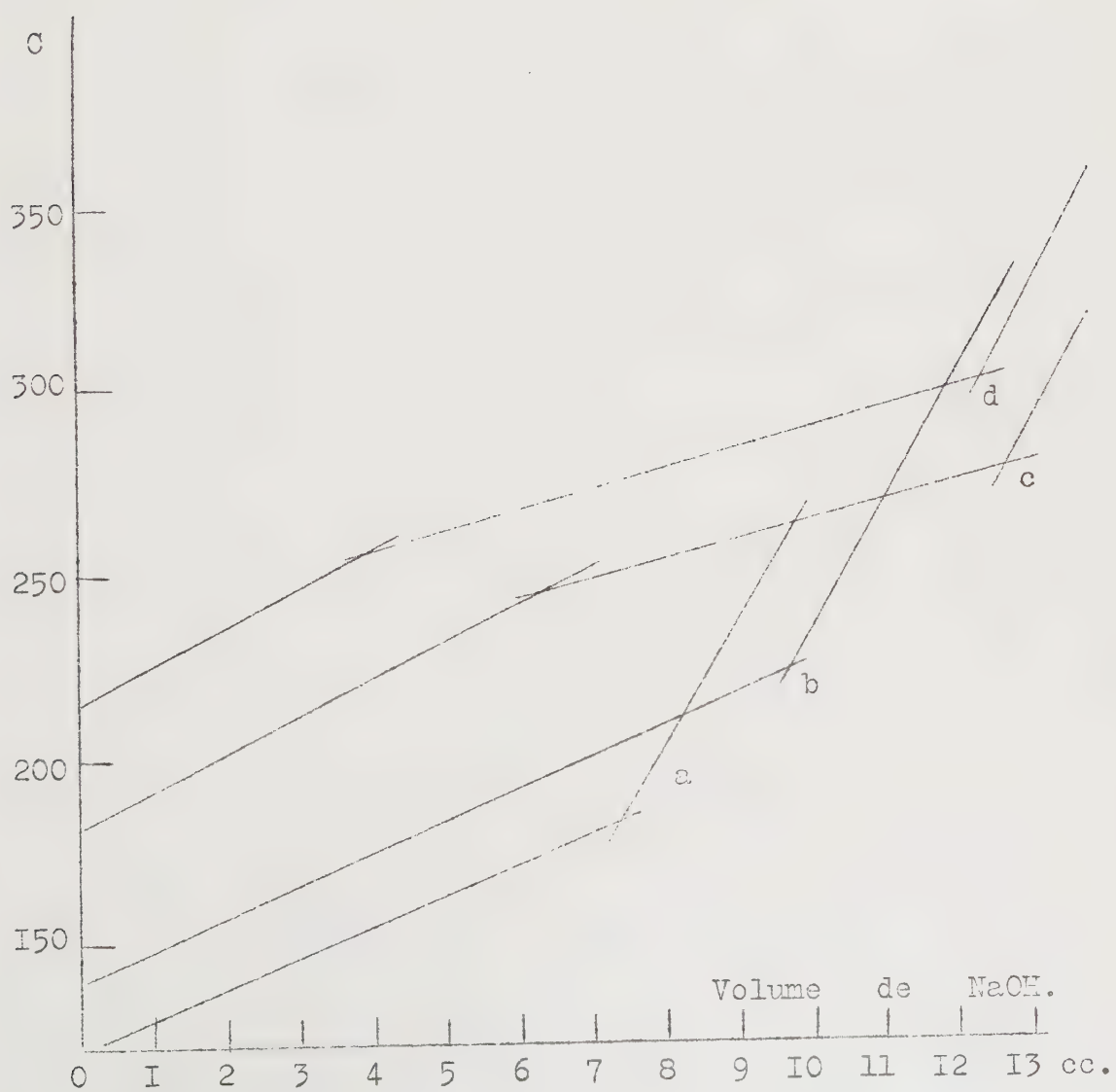
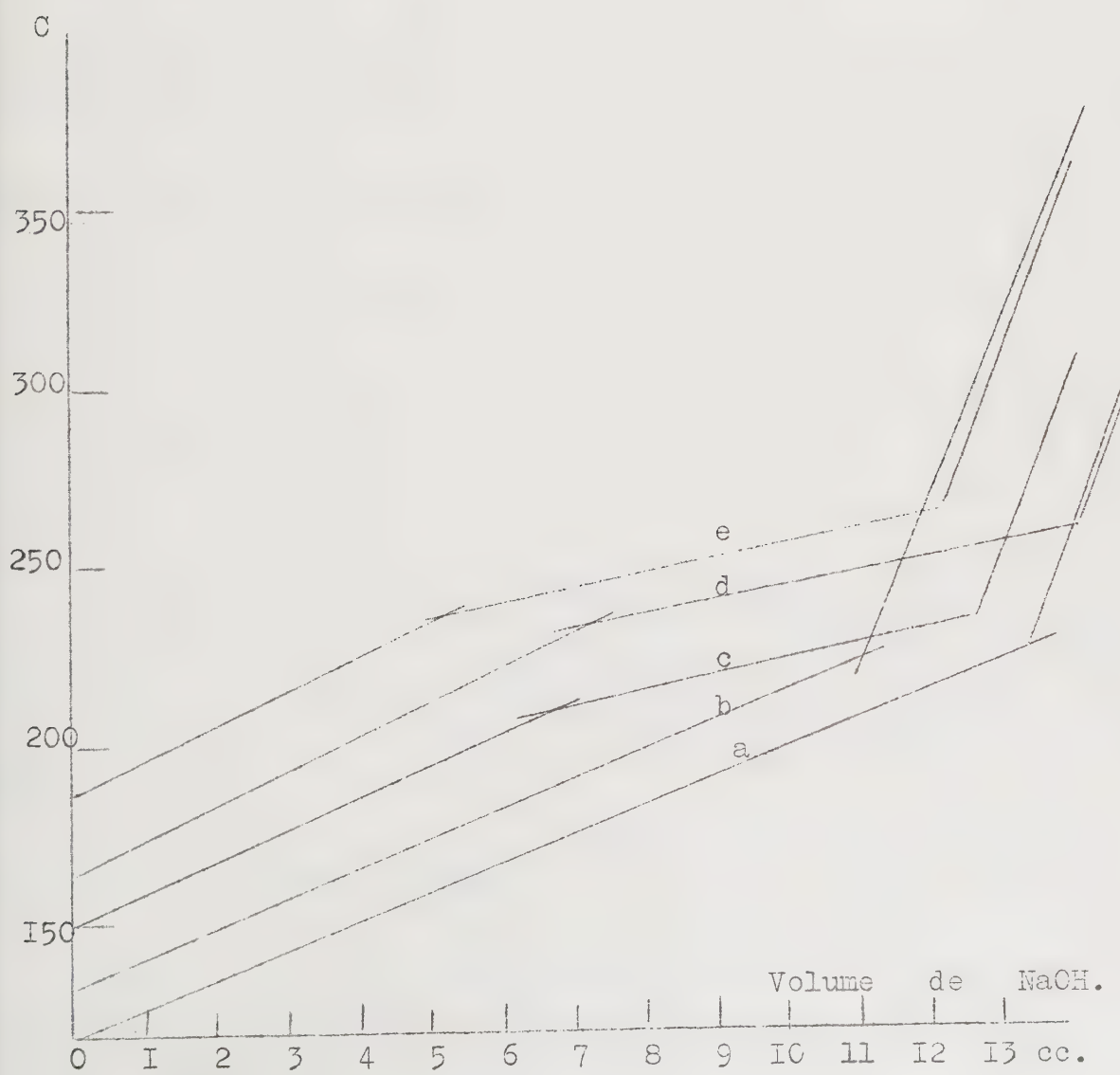


Fig. 13.



Pour améliorer la netteté des brisures et la précision des résultats nous avons essayé les mélanges eau-alcool méthylique, eau-alcool propylique pour solubiliser les dérivés bromés; les valeurs que nous avons obtenues sont identiques à celles que nous venons de donner et ces modifications sont sans intérêt.

CONCLUSIONS :

Ces méthodes permettent, dans le dosage d'un mélange de phénol et des 3 crésols, de déterminer :

- a) La concentration en produits phénoliques (s'il s'agit d'une solution);
- a) les quantités respectives des phénol + métacrésol et ortho + para-crésol du mélange.

Pour cela, il suffit de bromer, suivant le mode opératoire déjà décrit, le produit à doser en utilisant un volume de la solution bromure-bromate correspondant à la préparation des dérivés tribromés.

Suivant les concentrations il sera préférable d'utiliser telle méthode plutôt que telle autre, cependant avec la méthode thermométrique les résultats sont plus faciles à obtenir.

En ce qui concerne la précision des mesures nous pourrions répéter les remarques formulées au chapitre précédent.

Un facteur important est la proportion des composés donnant un dérivé tribromé par rapport à ceux conduisant à un dibromé. Une trop faible teneur de l'un des deux groupes conduit à des brisures très voisines séparées par des branches de courbes déterminées par trop peu de points et par conséquent très imprécises.

Même si l'on double le nombre de mesures par une addition du réactif $\frac{1}{2}$ cm³ par $\frac{1}{2}$ cm³, il est préférable de ne doser que des mélanges renfermant au moins 25% soit de Phénol + Métacrésol, soit Ortho + Paracrésol. Il est toujours possible d'arriver à ces teneurs par l'addition d'une quantité connue de l'un des produits, quantité qu'il suffira de déduire après le dosage pour retrouver la composition du mélange initial.

Avec cette restriction la méthode peut être considérée comme très générale, rapide et précise.

-----=:=:-----

.../...

CHAPITRE IV.

COPULATION DES PHÉNOLS.

La réaction de copulation des phénols possédant le double caractère d'être quantitative et, dans de nombreux cas, relativement rapide, nous pouvons en déterminer le terme par nos méthodes physico-chimiques pour la résolution de notre problème analytique.

Plusieurs études ont déjà été faites dans ce but et les procédés actuellement proposés évaluent généralement le phénol mis en réaction :

1°) Colorimétriquement en comparant la coloration développée dans des conditions déterminées pour un sel diazoïque donné avec celles obtenues dans le cas de solutions phénoliques de titres connus. HANKE & KOESSLER(90), THEIS BENEDIKT(91), etc....;

2°) Pondéralement en pesant le colorant obtenu. RIEGLER(92);

3°) Volumétriquement en ajoutant l'un des réactifs, portion par portion, à une quantité connue de l'autre jusqu'à disparition de celui-ci constatée par des touches de papier imprégné du premier réactif, SCHALBE(93), BUCHNER(94), etc.... Ces deux dernières méthodes ne sont utilisables que pour les copulations conduisant à un colorant insoluble. Ces procédés permettent un dosage de la somme des phénols mis en réaction mais ne renseignent pas sur la composition d'un mélange tel que celui du phénol avec ses homologues.

FOX a proposé un dosage des crésols tirés du goudron par une étude colorimétrique après copulation avec le diazo de l'acide sulfanilique; mais pour établir sa comparaison il supposait que le mélange des crésols avait une composition déterminée (35% d'ortho - 40% de méta - 25% de para). Cette méthode ne présente donc aucun intérêt pour l'étude générale.

BIELEMBERG (95) espère séparer certains phénols après leur copulation avec le diazo de la paranitraniline par une adsorption et une élution sélective. Il ne semble pas que ce procédé donne des résultats pour le mélange qui nous intéresse.

.../...

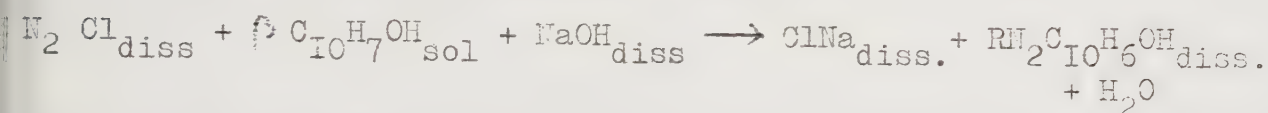
I - ETUDE THERMOMETRIQUE DE LA COPULATION.

La littérature ne fournit pas d'exemple de l'utilisation de l'important effet thermique mis en jeu dans une copulation en vue d'un dosage.

Cependant SVIETOSLAVSKI(96) publiait en 1924 d'intéressantes données numériques sur les quantités de chaleur mises en jeu dans les réactions de diazotation, neutralisation de sels de diazonium et copulation.

Ces valeurs ont été reprises et complétées dans son Ouvrage "Thermochimie" publié en 1933 (Trad. Franc. Alcan).

En particulier pour la réaction :



Il indique $\Delta H = -35270$ calories pour le diazo de l'acide sulfanilique.

$\Delta H = -35990$ pour celui de la paranitraniline.

$\Delta H = -31110$ pour celui de la benzidine.

Si l'on compare ces valeurs avec celles obtenues dans la simple neutralisation des phénols $\Delta H = -8000$ cal. environ. On voit qu'il est permis d'espérer une excellente courbe thermométrique de copulation.

Matériau de nos essais. -

Nous avons utilisé le même appareillage que dans les études précédentes sans y apporter de sensibles modifications.

Les phénols ont été mis en réaction avec des solutions des sels diazoïques de l'acide sulfanilique, de la paranitraniline et de la benzidine.

1) Acide sulfanilique.

Pour diazoter cet acide aminosulfonique nous avons utilisé la méthode indirecte (103).

On dissout 17 g.3 (1/10 molécule) d'acide dans 50 cm³ de soude 2 N et 50 cm³ d'eau mélangée avec 100 cm³ de HO_2Na N.

.../...

On fait couler en agitant dans un mélange de 125 cm³ de ClH₃N et 100 g. de glace. Le composé diazoïque peu soluble précipite sur la plus grande partie sous la forme de petits cristaux que l'onessore et lave à l'eau.

Le chlorure de diazonium ainsi préparé ne permet pas d'obtenir par simple dissolution dans l'eau des solutions de concentration supérieure à environ 11/20.

A 100 cm³ de cette solution nous ajoutons, cm³ par cm³, le phénate, les naphtolates, les crésolates obtenus par mélange équimolaire de phénol et de soude. La concentration de ce réactif était M/2.

L'équilibre de température était facilement atteint en une minute et les courbes tracées (Fig. 14) ont fourni les résultats du tableau XIII.

T A B L E A U XIII.

Courbe	Solution à doser	$\frac{M}{2}$ Titre de diazo	Virage théorique	Virage pratique
a	Phénate	0.0465 M	9.30	9.20
b	Ortho	0.0421 M	8.42	8.40
c	Méta	0.0451 M	9.02	9.00
d	Para	0.0492 M	9.85	9.70
e	B naphtolate	0.0465 M	9.30	9.20

Le chlorure de diazonium parabenzenesulfonique étant trop peu soluble pour permettre d'obtenir la solution relativement concentrée qu'il faut utiliser comme réactif dans les expériences thermométriques, nous n'avons pu l'employer pour suivre les stades de copulation du mélange phénate-crésolates.

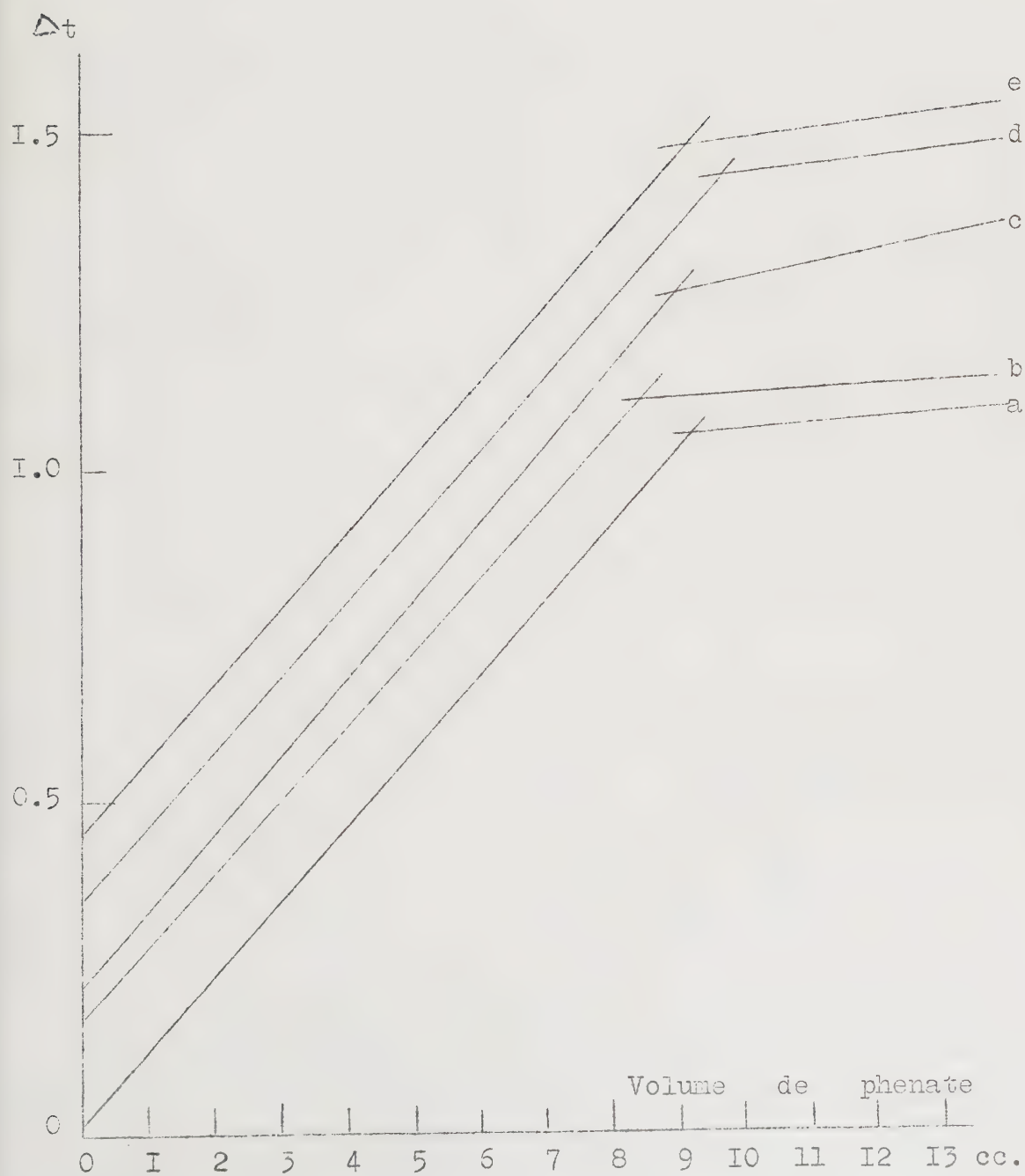
1) Paranitraniline.

Une importante bibliographie existe pour le mode opératoire à suivre dans la diazotation de cette amine : SCHALBE(97), URBAN(98), etc....

Les méthodes directe et indirecte peuvent être utilisées. Nous avons choisi le procédé proposé par SCHALBE, et rapporté par AUEDERS dans "The aromatic diazo compounds and their technical applications" London.

.../...

Fig. 14.



21 gr. de paranitraniline (0,15 mole) sont dissous à chaud dans 50 cm³ de ClH 10 N dilué avec 100 cm³ d'eau. Lorsque la solution est faite on la refroidit à 5-10° et ajoute 100 gr. de glace. La solution de NO₂Na, 11,5 gr. dans 80 cm³ d'eau, est ensuite ajoutée d'un seul coup. On agite le tout jusqu'à l'obtention d'une solution claire.

Pour ne pas être gêné dans nos mesures par des réactions secondaires du fait de la présence d'acide libre dans cette solution, nous avons neutralisé au bicarbonate de soude. Nous préparons ainsi la solution environ $\frac{M}{2}$.

L'addition de 1 cm³ de réactif se fait toutes les 2 minutes. Les résultats correspondant à ces essais sont les suivants :

1° - Copulation de chaque phénate (Fig. I5 - Tableau XIV).

T A B L E A U X I V .

Courbe	de phénate $\frac{M}{2}$	Titre du diazo	Virage théorique	Virage pratique.
a	10 cm ³ phénate	0.470 M	10.63	10.60
b	" orthocrésolate	0.506	9.88	9.75
c	" Méta	0.501	9.97	9.90
d	" Para	0.487	10.26	10.30
e	" β naphtolate	0.446	11.21	11.20

2° - Copulation des mélanges (Fig. I6 - Tableau XV).

T A B L E A U X V .

Courbe	Composition du mélange	Titre du diazo	Virage théorique	Virage pratique
f	5 cm ³ phénate + 5 ortho	0.525 M	9.52	9.50
g	" " + 5 méta	0.481	10.40	10.40
h	" " + 5 Para	0.481	10.40	10.30
i	" " + 5 β naphtolate	0.470	10.63	10.55

Fig. 15.

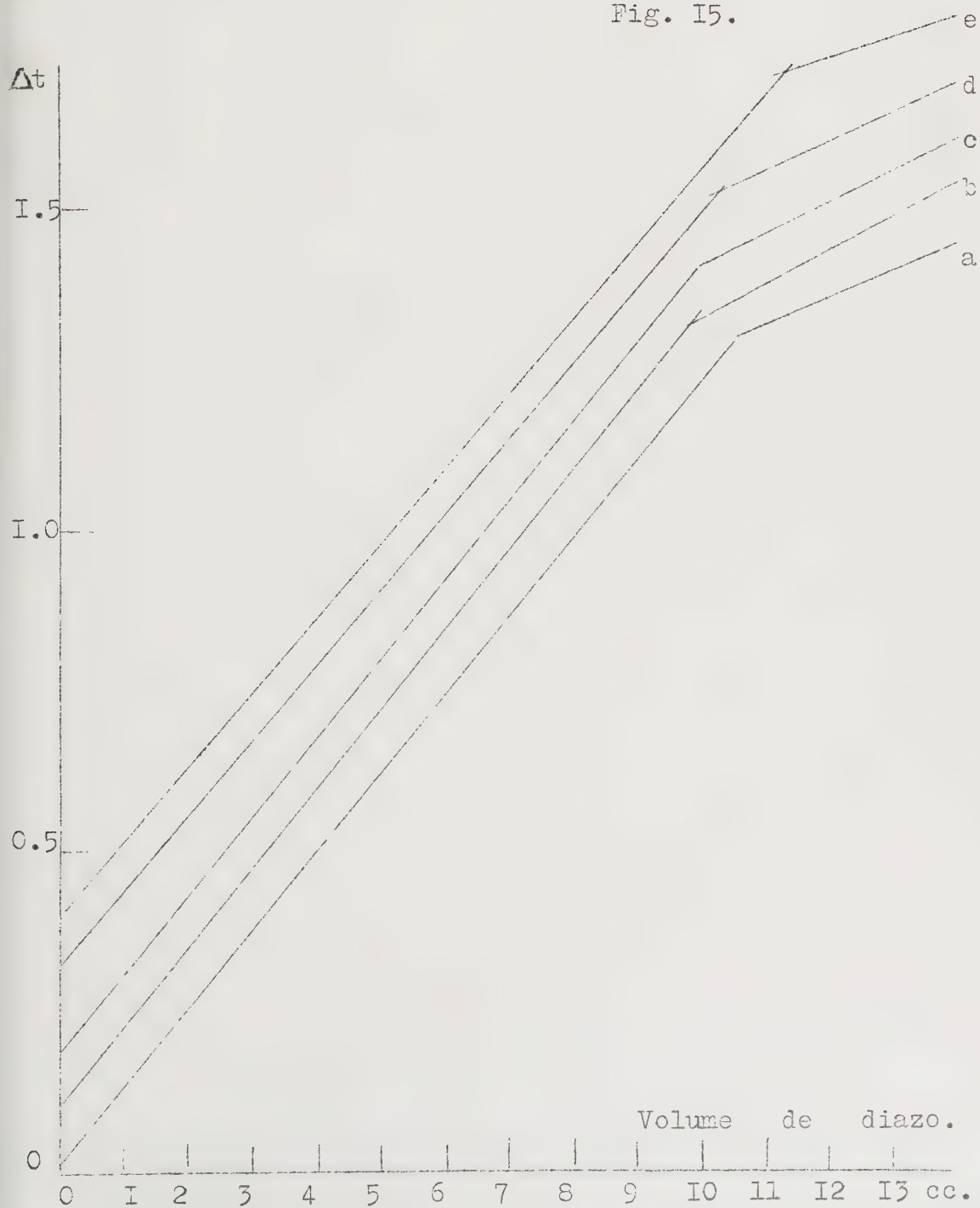
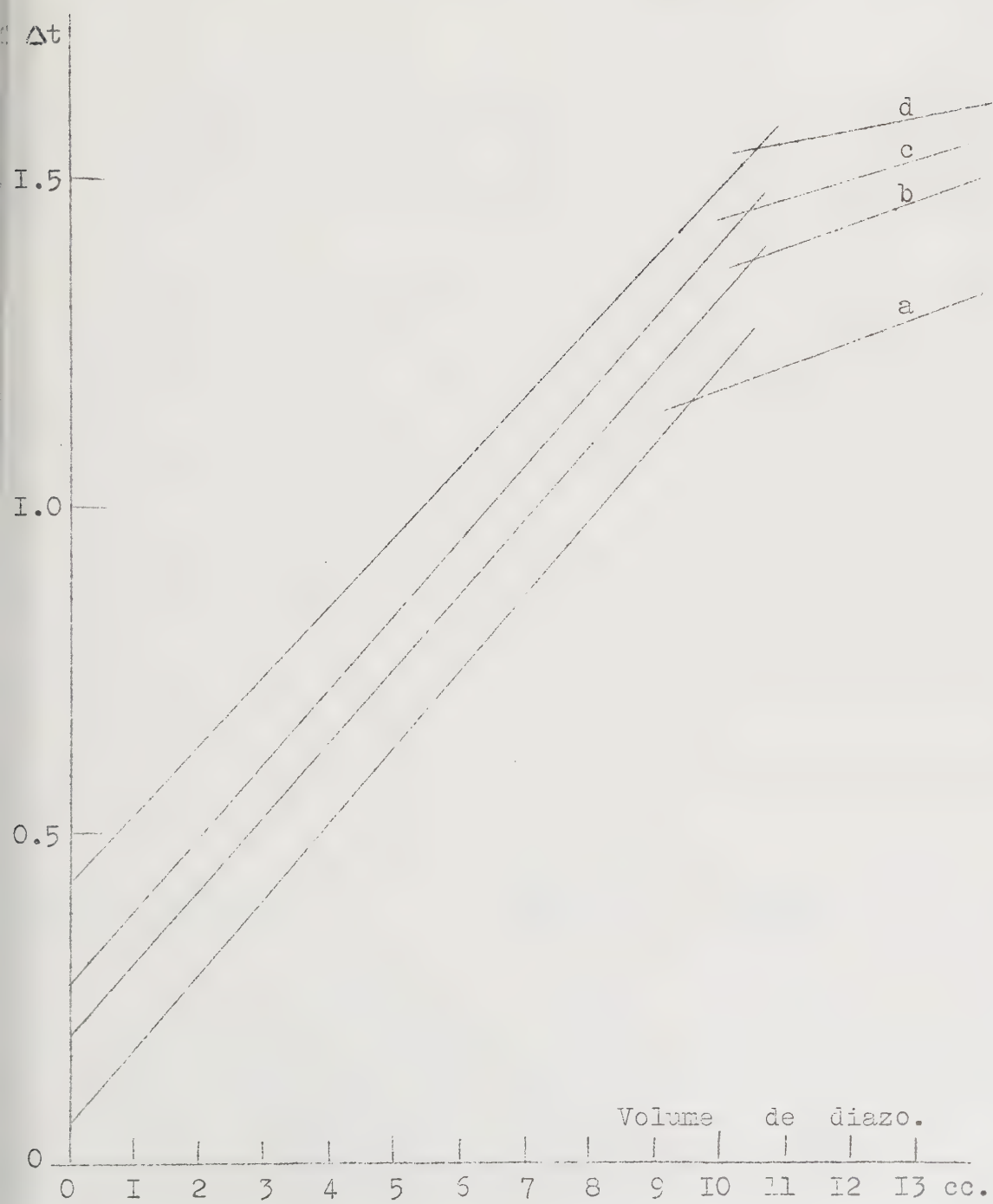


Fig. 16.



Dans toutes ces opérations nous n'avons obtenu qu'une seule mesure extrêmement nette correspondant à la fin de la copulation des phénols mis en réaction.

Des résultats semblables et aussi précis ont été trouvés en agitant 100 cm³ d'une solution semi-alcoolique de diazo $\frac{M}{20}$ dans le swar et en ajoutant la solution de phénate progressivement.

Benzidine.

Nous avons diazoté cette diamine par la méthode directe. On dissout à 80° 1/10 de molécule dans 23 cm³ de ClH 10 N et 100 cm³ d'eau; on refroidit vers 30°, ajoute 50 gr. de glace, puis en remuant 23 cm³ de ClH dilué dans un peu d'eau. On introduit rapidement 1 gr. de NO₂Na en solution à 20%; la température ne doit pas dépasser 10°.

Il suffit de neutraliser au bicarbonate de sodium pour obtenir une solution suffisamment concentrée pour permettre nos études.

A partir d'une diamine nous devons obtenir un chlorure de diazonium tétrazoté. La réaction de copulation doit donc s'exprimer :



Les résultats suivants viennent confirmer cette hypothèse et l'équilibre de température reste acquis en moins de 2 minutes ce qui conduit à admettre que la copulation de la deuxième fonction diazotique est relativement rapide dans nos conditions opératoires.

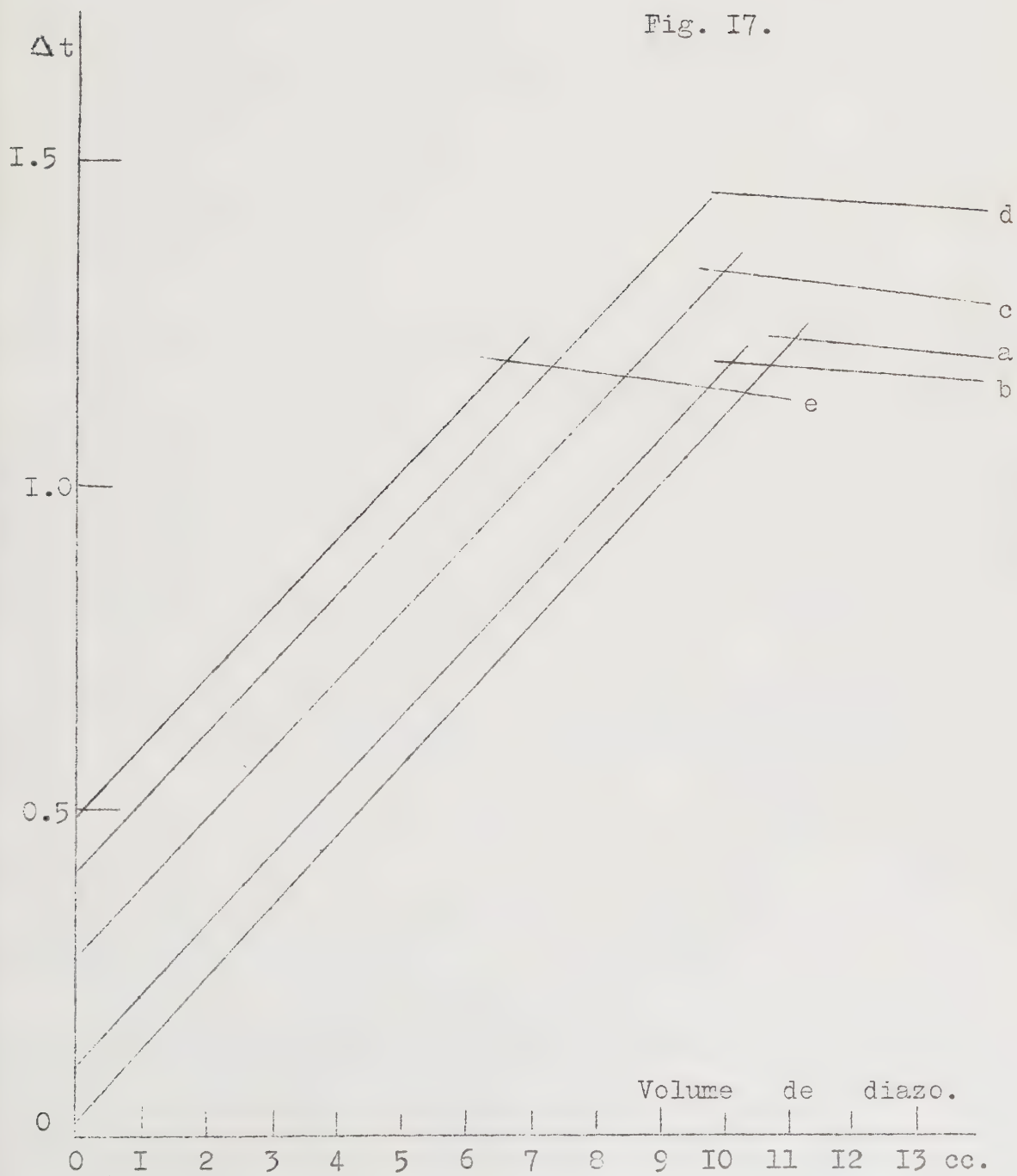
Nous avons étudié cette réaction en milieu semi-alcoolique (essai e) et aqueux.

La solution de chlorure de benzidine tétrazotée était environ $\frac{M}{2}$.

T A B L E A U XVI.

Courbe	Phénolate $\frac{M}{2}$	Titre du diazo	Virage théorique	Virage pratique.
a	5 cm ³ naphtolate + 5 phénate	0.223 M.	11.21	11.10
b	5 cm ³ phénate+5 para	0.227 M	11.02	10.95
c	5 cm ³ phénate+5 méta	0.227 M	11.02	10.00
d	5 cm ³ phénate+5 ortho	0.251 M	9.95	9.85
e	5 cm ³ naphtolate + 3 phénate	0.227 M	6.60	6.60

Fig. 17.



Ces résultats viennent confirmer ceux précédemment obtenus avec le diazo de la paranitraniline ; nous n'avons dans le tracé des courbes correspondant à nos mesures thermométriques qu'une seule bri-ure toujours très nette et correspondant à la mise en réaction de toutes les fonctions phénoliques.

analyse des composés diazoïques.

Le titre de nos solutions de sels de diazonium a été déterminé par des méthodes sur lesquelles nous croyons utile d'insister.

Les procédés classiques généralement utilisés se ramènent aux 3 catégories suivantes :

- 1^o) Dosage de l'azote;
- 2^o) Réduction;
- 3^o) Copulation.

Nous avons déjà signalé au début de ce chapitre certaines utilisations de cette dernière méthode.

Nous ajouterons simplement que les résultats sont aussi exacts et constants que ceux obtenus par la mesure du volume d'azote dégagé; il faut toutefois beaucoup de pratique et savoir choisir le produit à copuler. Ce n'est du reste aucunement la réaction elle-même qui peut conduire à des imprécisions, mais plutôt certaines difficultés dans l'appréciation du terme de la réaction. En particulier la nécessité d'utiliser des copulants donnant des colorants insolubles peut conduire à des résultats erronés, certaines portions de réactif peuvent rester occlus dans le précipité.

Cet inconvénient a été, dans de nombreux cas, évité par l'addition de colloïdes protecteurs (ROSTOVTZJEVA(99) et par le remplacement du 5 naphtol primitivement proposé par l'acide R, l'acide chäffer, etc...

Cette méthode est utilisée dans de nombreux laboratoires industriels.

La mesure de l'azote libéré dans la destruction du composé diazoïque a permis son dosage.

Cette méthode a été employée en particulier par certains chercheurs (100) pour l'étude de la vitesse de décomposition des solutions acides des sels de diazonium.

.../...

La troisième grande catégorie groupe les dosages basés sur la réduction. Les deux principaux agents actuellement proposés sont le chlorure de titane et l'hydrosulfite de sodium.

Nous avons employé le premier de ces réactifs qui fut étudié surtout par KNECHT. Voir KNECHT & HIBBERT (IOI), CALCOOT & ENGLISH (IO2), Arthur GREEN (IO3), KNECHT & TOMPSON (IO4).

La réduction s'effectue dans le cas du sel diazoïque suivant la réaction :



Les colorants azoïques nécessitent 4 équivalents d'agent réducteur et l'on obtient deux amines :



1°) Préparation de la liqueur titrée:

50 cm³ de la solution commerciale titrant 15% de Cl₃Ti sont portés à ébullition avec 110 cm³ de ClH 10 N et le tout amené à 1 litre avec de l'eau distillée et bouillie. La solution ainsi préparée est environ $\frac{N}{20}$.

Les sels titaneux sont très sensibles à l'oxydation KOLTHOFF & ROBINSON (IO5); il importe de conserver leurs solutions sous atmosphère de CO₂ et d'utiliser un dispositif évitant au maximum tout contact avec l'air (Fig. 18).

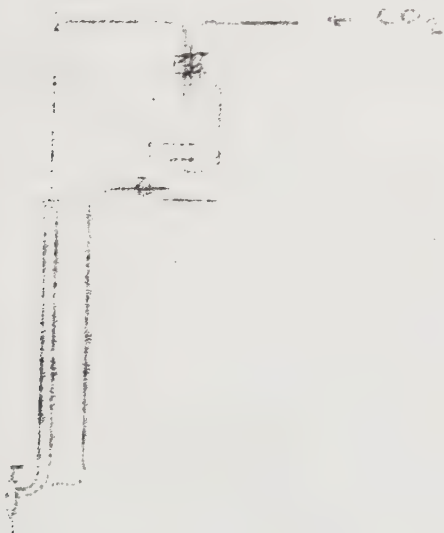


Fig. 18.

Ces précautions ne garantissent pas la constance du titre et il importe de le vérifier de temps à autre.

Un autre facteur d'oxydation se trouve dans l'air dissout par l'eau distillée ordinaire.

L'utilisation d'une eau fraîchement bouillie est indispensable.

Pour étalonner ces solutions on peut utiliser le bichromate de potassium (IO6), les sels ferriques (IO7), le jaune de métanile.

Le dosage aux sels ferriques a été décrit par KNECHT, THORNTON, CHAPMAN, MYERS,..... La fin de la réduction est constatée par le sulfo cyanure d'ammonium, le bleu de méthylène ou le tungstate de sodium.

Dans le cas du sulfocyanure la transformation totale des sels ferriques en sels ferreux est marquée par la disparition de la coloration rouge sang due à la présence du $(S\ CN)_3Fe$.

En pratique, à 20 cm³ d'une solution $\frac{N}{10}$ d'alun de fer et d'ammonium nous ajoutons 5 cm³ de $ClH\ 10\ N$ et chauffons à 60°. Après addition de 1 cm³ d'une solution à 10% de $S\ CN\ Am$ nous titrons par Cl_3Ti sous atmosphère de CO_2 .

Le titre de la solution d'alun était soigneusement déterminé par la méthode de JONES; après passage sur cadmium électrolytique fraîchement préparé, la solution fortement acide des sels ferriques est réduite et un dosage au $Mn\ O_4\ K$ permet de déterminer son titre.

2°) Dosage des colorants azoïques.

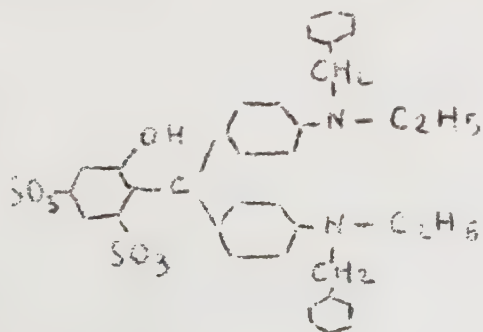
La difficulté majeure vient du fait que le terme de la décoloration est souvent peu net. Un choix judicieux du milieu de travail peut améliorer ce virage; cependant il est quelquefois nécessaire d'opérer par retour avec excès de Cl_3Ti .

JONES & LEE(108) ont proposé une méthode électrométrique pour déterminer la fin de la réaction.

Nous avons dosé les colorants azoïques de l'acide sulfanilique et de la benzidine par la méthode indirecte.

20 cm³ de la solution à doser diluée au 1/10 pour obtenir une concentration de 0,05 Mole/litre, nous ajoutons 2 cm³ de phénate, 0,5 M pour former le colorant oxyazoïque correspondant et 25 cm³ de $SO_4H_2\ 40\%$. Nous portons à ébullition sous CO_2 pour éliminer l'air dissout et faisons couler 50 cm³ de $Cl_3Ti\ 0,05\ N$. Après 5 minutes d'ébullition nous refroidissons et titrons l'excès de Cl_3Ti par un colorant facilement réductible à froid dont on puisse aisément constater la disparition.

Après l'essai de plusieurs produits nous avons fixé notre choix sur un dérivé du triphényl-méthane le "Bleu patenté".



.../...

La solution de "Bleu patenté" était étalonnée par comparaison au Cl_3Ti dans un dosage à blanc.

Pour les colorants dérivés de la paranitraniline nous avons opéré par réduction directe.

A 15 cm³ de la solution diluée au 1/5 (concentration 0,1 Mole/litre) nous ajoutons 3 cm³ de phénate de soude, 50 cm³ d'alcool, et 50 cm³ de tartrate de soude 25%. Nous faisons bouillir sous un courant de CO_2 et réduisons au Cl_3Ti à chaud jusqu'à changement net de coloration.

Nous avons ainsi déterminé le titre de nos solutions et vérifié l'exactitude de la place de nos brisures.

Les résultats sont notés dans les tableaux de valeurs correspondant aux méthodes thermométrique et conductométrique.

La constance du titre de nos solutions de diazo est un facteur important de l'analyse de nos phénates par copulation.

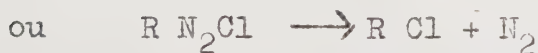
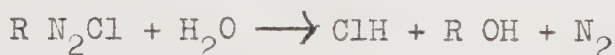
Un changement rapide de ce titre par décomposition peut enlever une grande partie de l'intérêt de la méthode.

Aussi avons-nous étudié les limites entre lesquelles il est possible d'opérer en conservant une précision suffisante.

La stabilité de ces solutions a fait l'objet de plusieurs études.

L'influence des facteurs : température, concentration, temps, ainsi que de l'acidité et de la présence de sels métalliques ou organiques a été déterminé.

La décomposition peut se formuler :



La loi admise est de la forme ordinaire attribuée aux réactions de 1^{er} ordre

$$K = \frac{1}{t} \log \frac{A}{A - x}$$

où K est une constante; t le temps; A le produit au départ et x la fraction de produit décomposé.

.../...

HANTZSCH & CAIN(II9) ainsi que SNOW(II0) ont montré que le taux de décomposition n'était que très peu affecté par la concentration.

SCHWALBE(III) a déterminé que la stabilité des solutions du diazo de la paranitraniline était considérablement augmentée par la présence de Cl N_2 , HANTZSCH & TOMPSON (II2) ont confirmé ce résultat. Nous rappelons que nos solutions en contiennent provenant de la neutralisation de l'excès d'acide par le bicarbonate de sodium. SNOW(II3) a étudié le taux de décomposition d'une série de sels diazonium à la température de 20°. Après 17 heures une solution 0,5375 M de diazosulfanilique avait dégagé 12,3% de son azote et dans les mêmes conditions le diazoparanitraniline 0,99%. Nous avons vérifié ces résultats en laissant nos solutions après des temps déterminés par notre méthode thermométrique en utilisant des phénates de titre connu. A 15°, nous avons obtenu les résultats suivants avec la solution 0,5 M. :

T A B L E A U XVII.

Temps	Sulfanilique virage	Paranitraniline Virage	Benzidine virage
0	12.80	11.50	12.05
2 h.	12.65	11.50	11.95
4 h.	12.55	11.40	11.80
8 h.	12.20	11.30	11.60

Nous pouvons donc conclure à une stabilité suffisante de nos réactifs. Le temps d'un dosage complet du diazo par Cl_2Ti et du phénate par le diazo ne dépassant pas 2 heures. L'influence de la décomposition de ce dernier peut être considérée comme négligeable.

II - ETUDE CONDUCTOMETRIQUE DE LA COPULATION.

Nous avons suivi par cette méthode les réactions précédemment décrites.

L'appareillage était celui utilisé dans la neutralisation des phénols et des dérivés bromés. Les solutions de réactif étaient préparées suivant les modes opératoires donnés pour l'étude thermométrique. Leurs concentrations étaient plus faibles; cependant, pour avoir une brisure suffisamment nette dans le cas du dosage du phénate par addition de la solution de diazo il faut,, pour cette dernière, une concentration minimum de $\frac{M}{4}$.

Dans le dosage inverse du diazo par addition du phénate cette concentration doit être $\frac{M}{80}$.

RESULTATS.

1) Acide sulfanilique.

Nous ajoutons la solution de phénate 0,5 M à 100 cm³ de celle du diazo.

T A B L E A U XVIII
correspondant à la Fig. 19.

Courbe	Copulent	Titre du diazo	Virage théorique	Virage pratique
a	Phénolate	0.0410 M	8.20	8.20
b	Ortho	0.0422 M	8.45	8.50
c	Para	0.0422 M	8.45	8.50
d	Méta	0.0465 M	9.30	9.20
e	β Naphtolate	0.0481 M	9.62	9.60

2) Para nitraniline.

Nous ajoutons la solution de diazo à 10 cm³ du mélange des phénates 0,5 M dilué à 150 cm³ par un mélange semi-alcoolique.

T A B L E A U XIX et Fig. 20.

Courbe	Mélange	Titre du diazo	Virage théorique	Virage pratique
a	5 phénate + 5 ortho	0.520 M	9.61	9.50
b	" + 5 méta	0.491 M	10.17	10.10
c	" + 5 para	0.491 M	10.17	10.15
d	" + 5 β naphtolate	0.498 M	10.03	10.05

...../.....

$\frac{I}{r}$

Fig. 19.

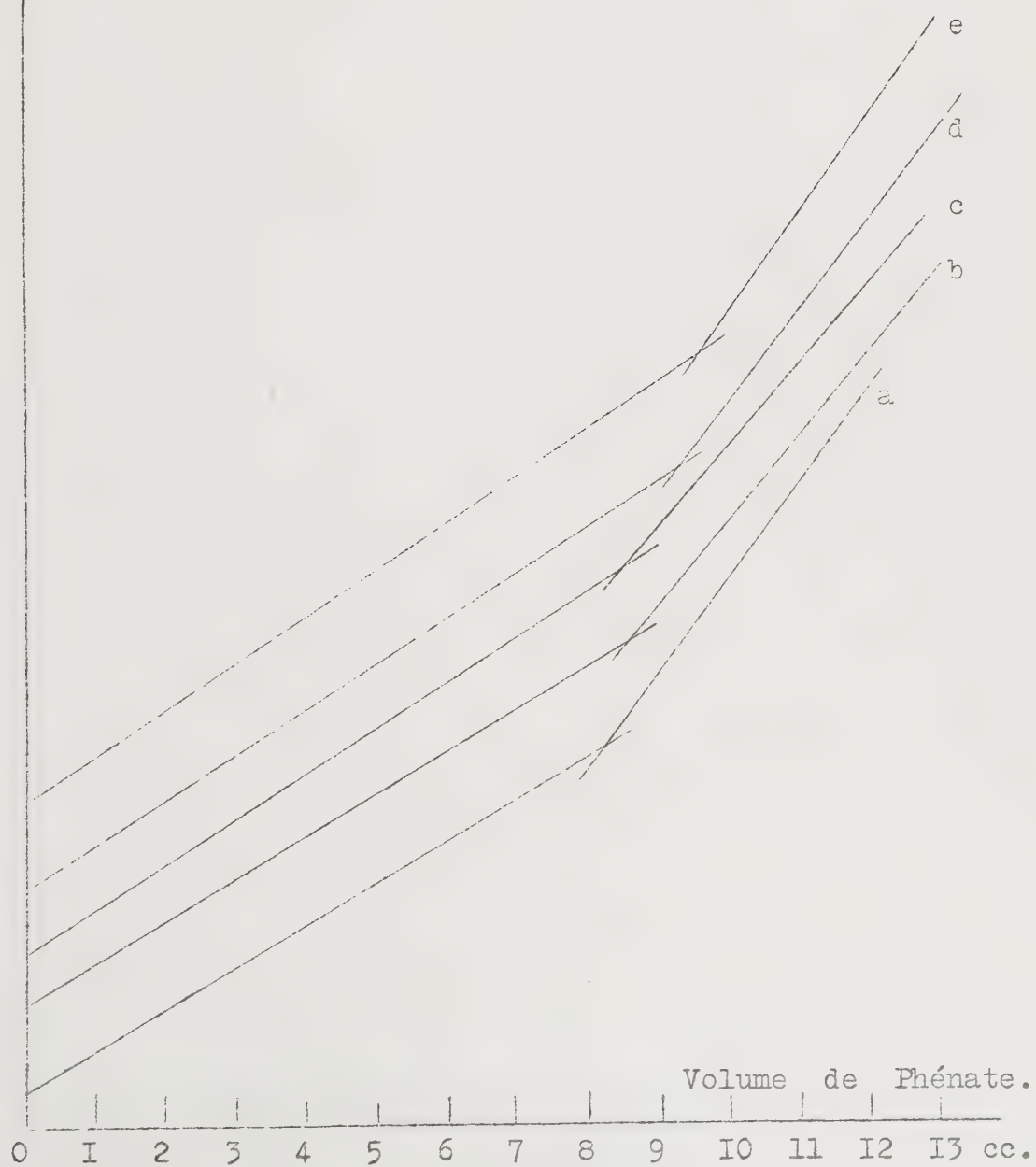
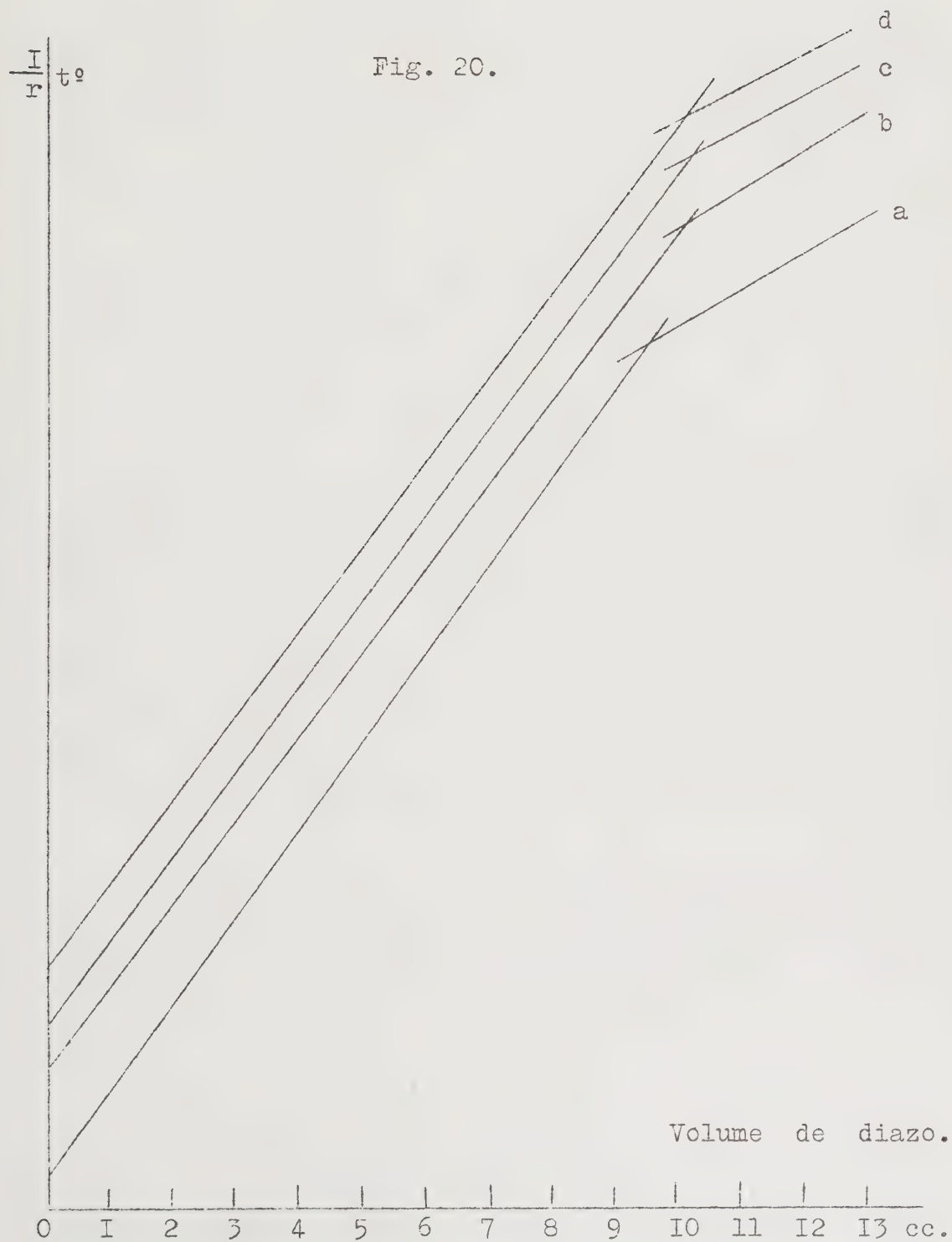


Fig. 20.



3°) Benzidine.

A 10 cm³ du mélange des phénates 0,5 M dilué à 150 cm³ par de l'eau, nous ajoutons la solution de diazo.

T A B L E A U XX et Fig. 21.

Courbe	Mélange	Titre du diazo	Virage théorique	Virage pratique
a	5 phénate + 5 5 naphtolate	0.224 M	11.17	11.10
b	" + 5 para	0.228 M	10.97	10.90
c	" + 5 méta	0.214 M	11.68	11.70
d	" + 5 ortho	0.214 M	11.68	11.60

Dans tous les cas nous n'avons relevé qu'une seule brisure.

CONCLUSIONS.

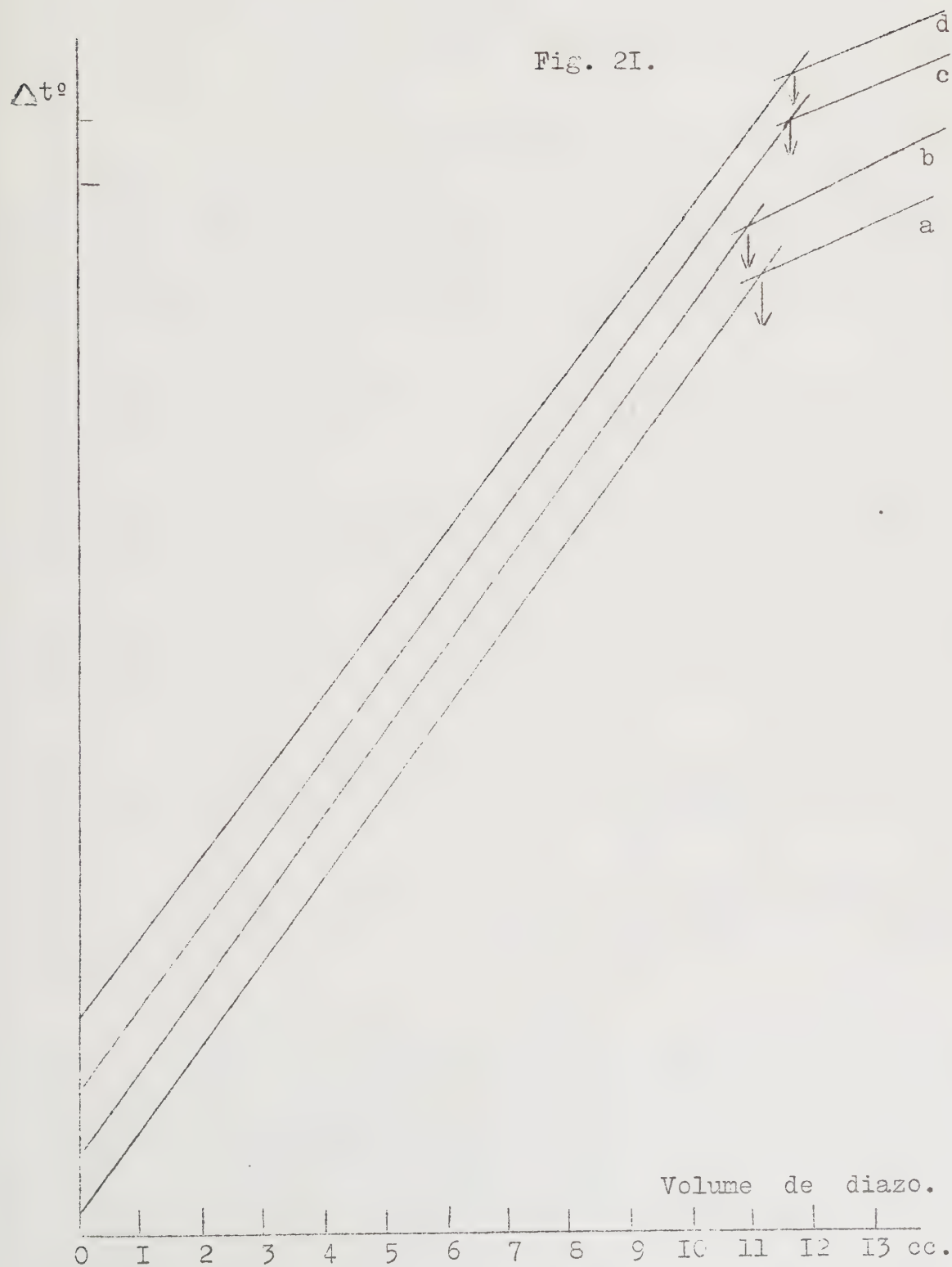
En utilisant l'analyse thermométrique et conductométrique dans la réaction de copulation des mélanges de phénol avec un certain nombre de sels de diazonium on obtient des courbes ne manifestant qu'une seule brisure ce qui ne permet pas une séparation quantitative des phénols.

Nous ne croyons pas qu'il soit possible de saisir par quelque méthode que ce soit les divers stades dans la copulation de ces mélanges. Parmi les méthodes physicochimiques courantes on pourrait encore songer à l'analyse potentiométrique, mais les courbes que nous avons obtenues dans ce domaine ne nous donnent qu'une seule brisure beaucoup moins nette que celles des méthodes que nous venons d'exposer.

Si la séparation des mélanges phénol et homologues supérieurs ne peut être effectuée par l'étude de la copulation, il n'en reste pas moins que nous avons là deux excellentes méthodes d'analyse des sels de diazonium et c'est la raison pour laquelle nous avons cru bon d'insister sur nos techniques dans ce domaine.

-----:::-----

.../...



CH A P I T R E V I .

ETUDE DE LA SOLUBILITE DES MELANGES,

PHENOL - CRESOLS DANS L'EAU.

GENERALITES.

La variation des propriétés physiques des mélanges en fonction de leur composition a permis dans de nombreux cas, la résolution de problèmes analytiques, en particulier dans le domaine des homologues et des isomères où les méthodes purement chimiques sont difficilement utilisables étant donné les aptitudes réactionnelles très voisines des produits en présence.

HOLLEMAN et son école ont publié plusieurs études faites sur la détermination de la courbe de cristallisation de mélanges d'isomères de la série aromatique en vue de leur dosage.

Dans notre introduction nous avons signalé les essais effectués et les difficultés rencontrées dans l'application de telles méthodes aux mélanges du phénol et des crésols.

Nous rappelons ici que les mélanges d'isomères constituent en général des solutions typiquement idéales dont toutes les propriétés sont additives et qui ne donnent pas de combinaisons moléculaires entre les composants.

Il existe cependant quelques exceptions à cette règle, en particulier pour les mélanges qui nous intéressent, ce qui se traduit par des irrégularités dans les courbes représentant certaines de leurs constantes physiques en fonction de leur composition.

D'autre part, chaque isomère a une influence particulière sur les propriétés physiques du mélange aussi dans le cas général nous sommes amenés à l'étude d'un système à 4 constituants (phénol + 3 crésols).

L'établissement des diagrammes d'équilibre et leur interprétation sont donc particulièrement malaisés. Cependant, si nous examinons les solubilités dans l'eau des différents phénols, nous constatons que celles-ci, nettement distinctes pour les homologues, sont au contraire très voisines pour les isomères. Nous pouvions donc espérer mettre à profit ces différences de solubilité pour réaliser une séparation analytique. Il s'agissait de déterminer la composition du

ange phénol et crésols connaissant sa solubilité dans l'eau. Pour simplifier notre étude nous avons d'abord pris le cas où un seul crésol se trouve mélangé au phénol.

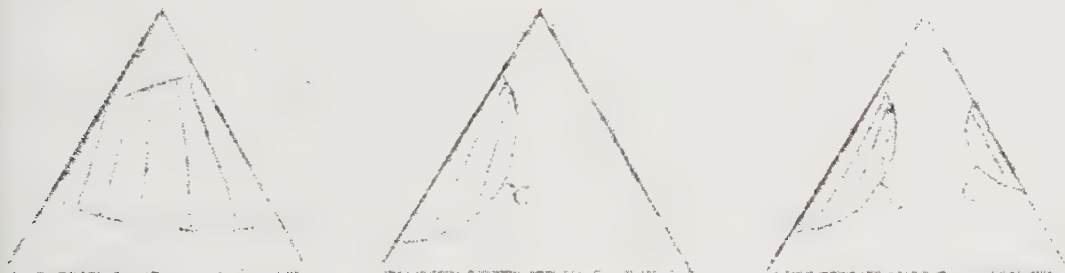
Le système ternaire : eau - phénol - crésols peut, d'après règle des phases, se représenter par un diagramme d'équilibre à 3 dimensions en supposant que l'on opère à pression atmosphérique constante. Les 3 variables indépendantes sont la température et 2 concentrations. Le système de représentation habituellement adopté pour des mélanges ternaires est le diagramme prismatique de GIBBS; dans un triangle équilatéral de base sont indiqués les 3 concentrations du mélange (dont 2 seulement sont indépendantes), la température est portée sur une verticale au plan du triangle.

L'exploration d'un tel diagramme peut se faire par sections horizontales (isothermes) ou par sections verticales (par ex. parallèles aux faces du prisme).

a) Sections isothermes.-

Dans le cas particulier du système eau-phénol-crésols, deux constituants (phénol et crésol) sont miscibles en toutes proportions tandis que l'eau ne dissout que partiellement (dans une certaine limite de température) le phénol ou le crésol.

La section isotherme mettra alors en évidence une seule zone homogène avec ou sans point critique ou deux zones hétérogènes avec point critique chacune; dans les figures suivantes représentant ces cas, on a tracé les droites de conjugaison donnant la composition des phases liquides en équilibre pour chaque zone hétérogène. Les points critiques sont C_1 et C_2 .

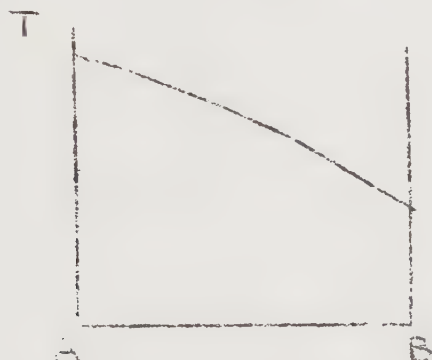


En possession d'un tel diagramme il est évidemment possible de déterminer la composition d'un mélange inconnu phénol-crésol en lui ajoutant, à température constante, de l'eau jusqu'à dimmition.

L'intersection de la courbe de miscibilité critique avec la parallèle au côté phénol-crésol relative à la proportion d'eau ajoutée donnera la composition cherchée. Notons que ce procédé d'utilisation commode peut donner lieu à des confusions et à des déterminations imprécises en particulier lorsque la courbe de dimmition est peu inclinée par rapport au côté phénol-crésol.

b) Sections verticales.

Pour toute section verticale du diagramme de GIBBS, la température demeure une variable indépendante tandis que les 3 concentrations liées par 2 relations (somme constante - équation de la trace la section verticale sur le triangle de base) ne fournissent qu'une seule variable indépendante. Si on choisit une section verticale particulière correspondant par exemple à une teneur déterminée en eau, cette section se trouve parallèle au plan phénol-crésol. L'intersection de la surface de démixtion du diagramme spatial avec cette coupe verticale est une courbe à l'allure suivante :



On peut, par la mesure du point de trouble d'un mélange eau-crésol inconnu, additionné d'une proportion d'eau convenable correspondant à la section verticale envisagée, déterminer la composition de ce mélange. C'est cette méthode plethostatique(1) que nous avons préféré choisir grâce à la facilité de réalisation et à la netteté du phénomène de démixtion lorsqu'on diminue la température.

MARQUE :

Il serait également possible d'analyser un mélange ternaire quelconque eau-phénol-crésol en déterminant 2 points de saturation sur l'isotherme de solubilité par addition de 2 des constituants en quantités connues au mélange inconnu.

La composition initiale étant alors trouvée soit graphiquement, soit par le calcul.

.... / ...

HILL (158) caractérise par ce terme les déterminations effectuées à concentrations fixes.

INDICATIONS BIBLIOGRAPHIQUES.

L'utilisation des températures de dissolution ou des "Points trouble" en vue des dosages a déjà fait l'objet de nombreux travaux.

Signalons d'abord brièvement les applications faites depuis longtemps dans l'industrie alimentaire pour déterminer la pureté des huiles grasses par la mesure de l'indice de CRISMER(II3) qui représente la température de démixtion d'une solution alcoolique du produit étudié. De même on a pu ainsi estimer la richesse de certaines fleurs d'anis etc.... Mais l'utilisation la plus importante est sans conteste l'analyse des mélanges d'hydrocarbures du pétrole.

CHAVANNE & SIMON (II4) ont montré la voie. Ils déterminaient la température critique de miscibilité, c'est-à-dire la température au-dessus de laquelle (dans le cas d'un système à point critique supérieur) le mélange ne se sépare plus en 2 couches quelle que soit sa composition. Les mélanges étudiés sont extrêmement complexes et les constituants peuvent se classer en 3 groupes : les hydrocarbures aromatiques, cycliques saturés et cycliques non saturés. On se contente de déterminer l'influence de chacun de ces groupes de composés sur le point de trouble. Les variations des températures de démixtion mesurées avant et après destruction d'un de ces groupes permettent de calculer sa concentration dans le mélange à analyser. Le premier produit utilisé dans ce but a été l'aniline d'où le nom bien connu de "Point d'aniline" pour le point de trouble dans ces méthodes.

Par la suite, d'autres chercheurs simplifièrent le mode opératoire en remplaçant par la température critique de dissolution, c'est-à-dire la température d'apparition d'une seconde phase hétérogène, du mélange aniline et hydrocarbures à 50%, la mesure de la température critique de miscibilité de CHAVANNE & SIMON qui correspondait au point critique, tel que nous l'avons défini précédemment. Cette nouvelle mesure ne reste employée à côté d'autres constantes physiques pour déterminer le degré de pureté des produits (II5)(II6)(II7)(II8)

CHAVANNE & SIMON déterminaient la teneur en hydrocarbures aromatiques par la différence de température critique de miscibilité avant et après leur destruction par nitration (II9); THOLE(II10); ZARD & MARSHALL(II11), DAFARLE, ANDREE & MELINESCU(II12); ERSKINE(II13), effectuèrent la sulfonation et mesurent la température critique de dissolution.

On a proposé également de faire deux mesures : une dans l'aniline et une autre dans un solvant convenablement choisi par exemple : alcool benzylique (AUBERT & AUBREY(II14), LELAND(II15), nitrobenzène, éthylamine (BRALE & HUNTER(II16), ERSKINE(II17), etc... De nombreuses

isations ont été faites dans ce domaine par BALL(I27), CARPENTER(I28), GARNER(I29), HODGS(I30), HICHON & NIXON(I31), ORMANDY & GRAVEN(I32), TILICHEVET, DUNSKIL(I33), etc....

Il semble que dans cette voie de nouveaux essais aient été faits récemment aux Etats-Unis.

ROBERTSON(I34) propose une nouvelle forme de dosage de l'eau et l'alcool par un "point de dicyclohexyl". Dans le domaine des hydrocarbures on utilise aussi le furfural(I35).

D'autres études pour la généralisation de la méthode et l'interprétation des courbes ont été faites par OTHMER & TOBIAS(I36) et BANCROFT & HUBARD(I37).

Il semble que parallèlement à nos travaux, des chercheurs américains aient commencé à appliquer cette forme de dosage aux mélanges d'isomères et d'homologues. C'est ainsi que ALLEN - S. SMITH étudie le mélange de 3 octanes isomères.

De même SEAMAN, NORTON, FOLEY(I38) déterminent par la méthode des points de trouble le pourcentage d'orthocrésol présent dans le mélange.

Ce n'est que bien après la fin de nos propres études et avec l'arrivée des publications américaines en France qu'il nous a été donné d'avoir connaissance de cette méthode.

Il faut cependant remarquer que ces auteurs ont pris pour base de leurs recherches l'influence de la présence d'impuretés sur la température critique de dissolution du phénol dans l'eau; et ceci dans le cadre des travaux de BOUTARIC & NABOT(I39), DUCKETT(I40), MACHINEY(I41); aussi ils n'ont considéré que le cas de la présence d'un seul isomère et pour des concentrations variant de 0 à 6,6%. Nous rappelons que nous sommes partis de remarques sur les solubilités des phénols et que notre méthode générale s'applique aux mélanges renfermant simultanément tous les phénols isomères et homologues quelles que soient leurs concentrations.

Les auteurs américains ont déterminé une équation, correspondant à une droite, et donnant pour des concentrations déterminées la composition du mélange phénolique en fonction de la température de trouble. Nous avons déterminé empiriquement les courbes gélométriques et nous avons constaté que les assimiler à des droites n'est pas possible que dans un intervalle très restreint de concentrations (celui où s'étaient cantonnés les auteurs précités).

.../...

mélanges binaires eau-phénol eau-crésols. -

Les diagrammes d'équilibre de ces mélanges binaires ont été établis en général par la méthode des "points de trouble". Ces points présentent une "température critique supérieure" au-dessus de laquelle le mélange ne se sépare plus jamais en deux couches, la miscibilité étant devenue totale.

Le système eau-phénol a été étudié en particulier par DOLIQUE (142), CURRIATESCO & PAPAFIL (143), SCHROEDIMAZERS, Van der HORN et Van der BOS (144), JONES (145) etc.... Le point critique caractérisé par température et la concentration qui y correspond est le suivant :

65°3 et 36%5 de phénol.

De même les systèmes eau-orthocrésol-eau-métacrésol - eau-métacrésol étudiés par SIDGWICK SPURRELL DAVIS (146), A. MICHELS et VAN HAAFF (147) présentent les points critiques suivants :

a-ortho	162°8	40,89 g. de crésol pour 100 gr. de mélange				
a-méta	146°0	35.07	"	"	"	"
a-para	143°5	30.13	"	"	"	"

La détermination du point critique par la courbe de trouble n'est pas des plus faciles même en utilisant la règle du diamètre stigmigène. La courbe présente en effet un maximum très aplati et aux environs de ce maximum les mesures sont gênées par le phénomène de opalescence critique qui se manifeste par un voile blanc s'étendant dans toute la solution et rendant ainsi plus délicate l'observation de l'apparition du trouble proprement dit.

Nous rappelons que notre étude porte sur la température critique de dissolution et non pas de miscibilité.

Pour une température de 60° la solubilité du phénol est de 16,7 gr. pour 100 gr. de solution, celle des ortho-méta et para-crésol respectivement : 3,40 gr.; 2,93 gr.; 2,69 gr.

Signalons au passage l'impossibilité d'application de la règle de CARMELLEY THOMSON qui prévoit que dans une série de composés organiques isomères l'ordre des solubilités est le même que celui des points de fusion, c'est-à-dire que le composé ayant le point de fusion le plus bas sera le plus soluble.

Pour les crésols l'ordre de solubilité décroît de l'ortho méta puis au paracrésol, tandis que les points de fusion s'élèvent méta à l'ortho et enfin au paracrésol.

ais pratiques. -

Nos produits de départ ont été purifiés avec le plus grand soin par congélation et distillation fractionnée ainsi que nous l'avons déjà indiqué. Par des pesées faites au 1/10^e de milligrammes nous préparons des mélanges de phénol et de crésols de compositions bien définies.

Le rapport : eau/phénol + crésol était déterminé et constant afin de rendre les essais comparables et les résultats obtenus transférables par une courbe plane.

La quantité théorique d'eau à mettre en présence d'un poids connu du mélange phénolique est déterminée par le calcul et l'addition pratique se fait par pesée.

On obtient ainsi une solution séparée en deux couches. Par chauffage dans un bain d'eau constitué par un bécber de 4 litres, le mélange devient homogène et par refroidissement lent un trouble apparaît; la température d'apparition de ce trouble est caractéristique de la composition du mélange phénol-crésols étudié.

La mesure se fait sur un volume total de 50 cm³ environ contenu dans un tube à essai de 25 mm. de diamètre sur 200 mm. de hauteur.

Il est recommandé de disposer derrière le bécber un écran noir qui facilite la perception du trouble.

Le refroidissement est le plus lent possible. Le contenu du tube de mesure est agité à la main et la température contrôlée par un thermomètre vérifié, gradué en 1/10^e de degré. Ce thermomètre est plongé directement dans le mélange ce qui permet une observation simultanée de la température et de l'aspect de la solution.

D'autre part, il y a toujours une différence de 1 ou 2 dixièmes de degré entre le contenu du bécber et celui du tube de mesure, mais le dispositif que nous avons utilisé est-il beaucoup plus sûr que celui basé sur la simple lecture de la température du bain de chauffage.

.../....

Pour chaque mélange nous avons renouvelé plusieurs fois la
ure par chauffages et refroidissements alternés. Les différences
ima constatées dans le cas des mélanges de phénol et crésols ne
assent pas le dixième de degré.

La précision la plus grande correspond aux températures de
uble les plus élevées et aux plus fortes concentrations en phénol.

La raison en est la suivante : pour ces points la réparti-
n en deux couches est moins inégale et pour une variation donnée
la température, 1/10 de degré par exemple, la différence de solubi-
é est beaucoup plus importante et la phase qui se sépare plus con-
érable. Or, l'intensité du trouble est évidemment d'autant plus
nde que le rapport des masses des deux couches est plus voisin de
nité.

C'est cette considération qui nous a conduit à restreindre
limites d'utilisation de nos mesures à des températures relative-
t élevées et à déterminer les courbes correspondantes à plusieurs
ports eau/phénol + crésol pour que la méthode conserve la même
cision dans tous les domaines de concentration. C'est également
r cette raison que les déterminations faites sur les systèmes
-crésol-xylénol sont beaucoup moins sûres et des différences de
ératures, pour l'apparition du trouble de 3 ou 4 dixième de degré
été observées.

système eau-phénol-métacrésol. -

Dans l'étude de ce mélange, étant données les considérations
cédentes, nous avons été amené à établir 3 courbes de troubles
respondant respectivement à 2 gr. - 3.7707 gr. - 5.7330 gr. du
ange phénolique pour 40 gr. d'eau.

Les résultats sont les suivants :

T A B L E A U XXI (Fig. 22).

Curve a. (2 gr. pour 40 gr. d'eau).

Méta- résol	Phénol	Total	Eau théorique	Eau pratique	% de phénol	Temps de trouble
8749	1.1887	2.0636	41.272	41.268	57.60 %	49.2
0108	0.9855	2.0063	40.126	40.151	49.11	59.1
2671	0.8344	2.0015	40.030	40.036	41.68	65.9
4036	0.6101	2.0137	40.274	40.281	30.29	75.2
6051	0.4004	2.0055	40.110	40.103	19.96	82.2
7555	0.2032	1.9587	39.174	39.176	10.37	87.8
8119	0.0708	1.8827	37.654	37.646	3.76	91.7
8339	0.1494	1.9823	39.746	39.642	7.53	89.3
5111	0.5222	2.0333	40.666	40.689	25.68	78.4
3115	0.7307	2.0422	40.344	40.846	35.78	71.0
2366	0.3457	2.0823	41.646	41.577	40.61	67.2
1084	0.9167	2.0251	40.502	40.558	45.26	62.7

T A B L E A U XXI (Fig. 22) (suite).

urbe b. (3,7707 pour 40 gr. d'eau).

Méta résol	Phénol	Total	Eau théorique	Eau pratique	% de phénol	Temps de trou- bles
0.4104	3.3603	3.7707	40.000	40.007	89.1	52.4
0.7447	2.9666	3.7113	39.370	39.378	79.9	65.3
1.2870	2.5661	3.8531	40.880	40.872	66.6	81.5
1.5718	2.1952	3.7670	39.960	39.910	58.2	88.6
1.1369	2.6252	3.7621	39.914	39.895	69.7	77.4
0.9541	2.8012	3.7653	39.940	39.902	74.4	72.1
0.5823	3.1882	3.7705	39.996	39.990	84.56	59.3

urbe C. (5,7330 pour 40 gr. d'eau).

0.6676	4.8246	5.4922	38.320	38.291	87.8	70.7
1.2847	4.4479	5.7326	40.000	40.027	77.5	83.5
1.8277	3.9056	5.7333	40.000	39.986	68.1	92.3
0	5.9678	5.9678	41.630	41.605	100.0	52.6
0.5840	5.2971	5.8811	41.026	41.028	90.0	67.7
0.2393	5.6792	5.9185	41.328	41.307	96.0	58.9

Nous avons noté dans ces tableaux :

-) Les poids de métacrésol, de phénol ainsi que celui du mélange phénolique déterminés par pesées au 1/10 de milligramme.
-) La quantité théorique d'eau calculée sur la base de 40 gr.000 pour 2 gr. 000, 3 gr. 7707 ou 5 gr. 7330 du mélange phénolique.
-) Le poids d'eau ajouté en pratique au milligramme près.
-) Le pourcentage de phénol représentant le poids de phénol prescrit dans 100 grammes du mélange phénolique et la température de trouble correspondante.

On choisira la courbe a pour des teneurs en phénol de 0 à 55%; b pour 55 à 90% et c pour 70 à 100%.

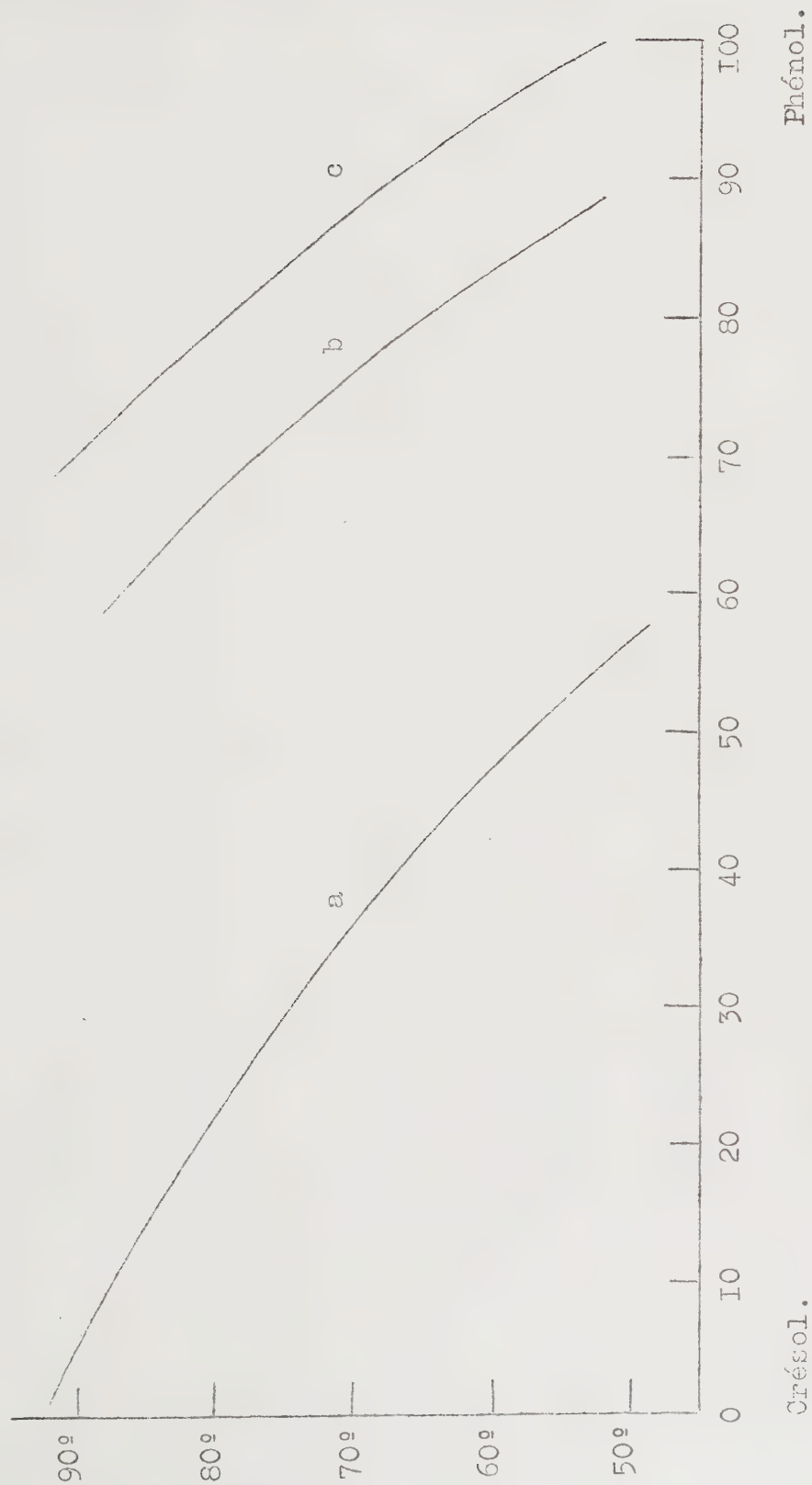
L'allure générale de ces courbes est un arc assez tendu dont concavité est tournée vers les axes de coordonnées.

La variation de la température de trouble étant de 1° environ pour une différence de 1% dans la composition en phénol du mélange étudié et la détermination de cette température se faisant au 1/10 de degré on voit que la précision de la méthode ne dépend que de l'exactitude du tracé graphique et de sa lecture.

.../...

Eau - Phénol - Cresol méta

Fig. 22.



ystèmes eau-phénol-orthocrésol et eau-phénol-paracrésol.-

Des essais absolument analogues au précédent ont été effectués sur les deux systèmes ternaires eau-phénol-orthocrésol et eau-phénol-paracrésol.

Les résultats obtenus sont les suivants :

T A B L E A U X X I I (Fig. 23).

Courbe a. (2 gr. pour 40 gr. d'eau).

Ortho	Phénol	Total	Eau TH.	Eau Prat.	% phénol	Temps de trouble
I.8318	0.0990	I.9308	38.616	38.720	5.12	89.5
I.7530	0.2068	I.9598	39.196	39.225	10.15	86.8
I.6260	0.3715	I.9975	39.950	39.961	18.59	82.3
I.4804	0.5130	I.9934	39.868	39.844	25.73	76.7
I.2692	0.7171	I.9863	38.726	39.694	36.10	68.5
I.0356	0.9230	2.0086	40.172	40.113	45.90	58.5
0.8752	I.0820	I.9572	39.144	39.134	55.28	46.5
0.6629	I.3242	I.9871	39.742	39.728	66.64	
I.9351	0	I.9351	38.702	38.703	0	91.7

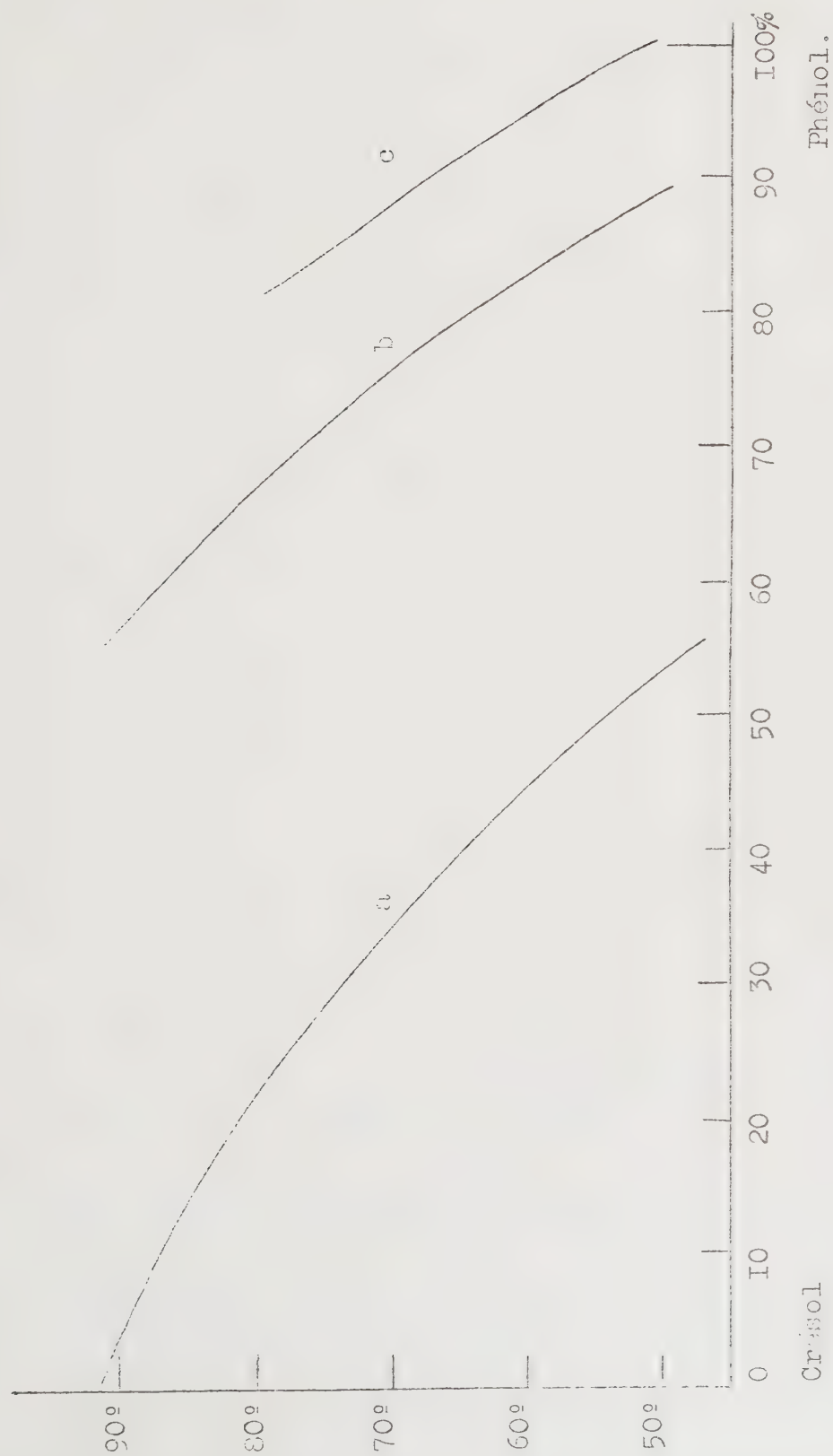
Courbe b. (3,7707 pour 40 gr. d'eau).

I.7365	2.1498	3.8863	41.226	41.210	55.32	91.5
I.5734	2.4017	3.9751	42.168	42.260	62.94	84.0
I.1488	2.6766	3.8254	40.580	40.573	69.96	77.2
0.8708	2.8838	3.7546	39.829	39.849	76.84	68.6
0.5814	3.2321	3.8135	40.454	40.441	84.76	57.4
0.3942	3.3606	3.7548	39.830	39.830	89.60	49.8

Courbe c. (5,7350 pour 40 gr. d'eau).

I.1460	4.9438	6.0898	42.489	42.495	81.19	80.0
0.7382	5.2455	5.9837	41.749	41.783	87.66	70.8
0.5673	5.5634	6.1307	42.774	42.766	90.75	66.6
0.4131	5.6721	6.0852	42.457	42.487	93.20	63.3
0.2480	5.9282	6.1762	43.092	43.031	96.00	58.1

.../...



T A B L E A U XXII (fig. 24).

be a. (2 gr. pour 40 gr. d'eau).

Pha- sol	Phénol	Total	Eau théorique	Eau pratique	% phénol	Temps de trouble
9798	0		39.596	39.554	0	96.3
7788	0.1003	1.9798	37.582	37.540	5.3	94.2
7740	0.2064	1.8791	39.608	39.633	10.4	91.8
5600	0.3534	1.9804	38.268	38.281	10.4	87.0
4221	0.5028	1.9134	38.498	38.498	26.1	81.9
3567	0.6705	1.9249	40.544	40.564	33.0	77.0
0909	0.8296	2.0272	38.410	38.406	43.2	68.5
8754	1.0571	1.9205	38.850	39.470	54.9	56.1

be b. (3 gr. 7707 pour 40 gr. d'eau).

6429	2.1951	3.8380	40.714	40.753	57.2	89.9
4014	2.2989	3.7003	39.253	39.249	62.1	85.4
1851	2.7115	3.8966	41.335	41.314	69.5	78.4
8539	2.9681	3.8220	40.544	40.534	77.6	69.3
7061	3.0680	3.7741	40.036	40.159	81.2	64.4
3988	3.3524	3.7512	39.793	39.822	89.3	53.0

be c. (5,7330 gr. pour 40 gr. d'eau).

7943	5.2682	6.0625	42.299	42.239	86.9	71.7
6413	5.5684	6.2097	43.326	43.310	89.6	67.9
4009	5.6625	6.0634	42.305	42.297	93.4	62.7
2658	5.8643	6.1301	42.770	42.792	95.6	59.4
1390	5.9825	6.1215	42.710	42.687	97.7	56.0
0	5.9678	5.9678	41.630	41.605	100.0	52.6

Si l'on compose les chiffres ci-dessus avec ceux du système phénol-métacrésol on remarque immédiatement que pour une concentration donné en phénol et quel que soit le crésol mis en mélange, la température de trouble est sensiblement la même.

Il est possible de tracer à partir des courbes des différents systèmes une courbe moyenne qui donnera la température de trouble d'un système eau-phénol-mélange des crésols (Fig. 25).

Les différences maxima entre les courbes primitives et la courbe moyenne n'introduisent que des erreurs acceptables.

.../...

Eau - Phénol - Crésol para

Fig. 24.

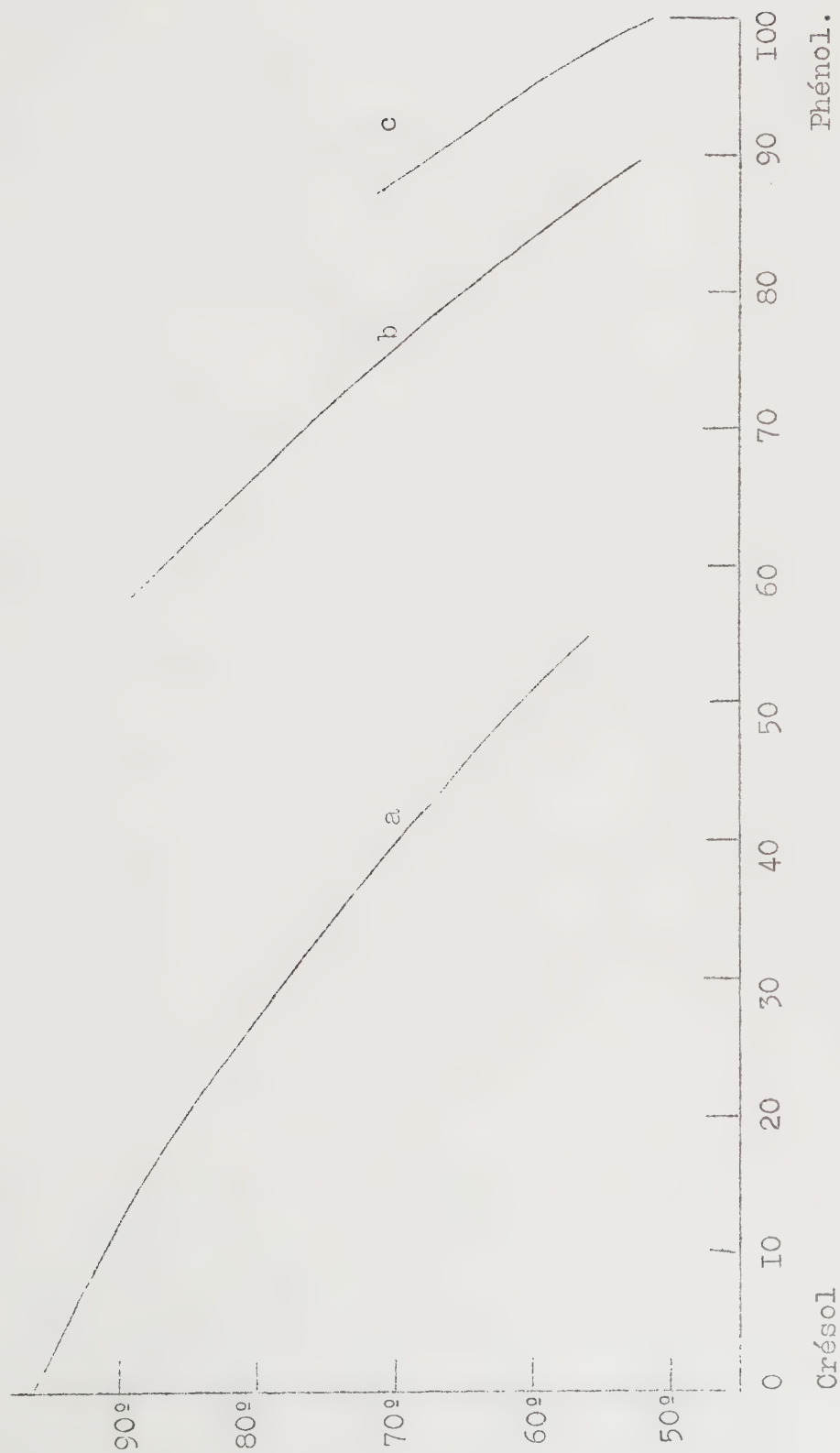
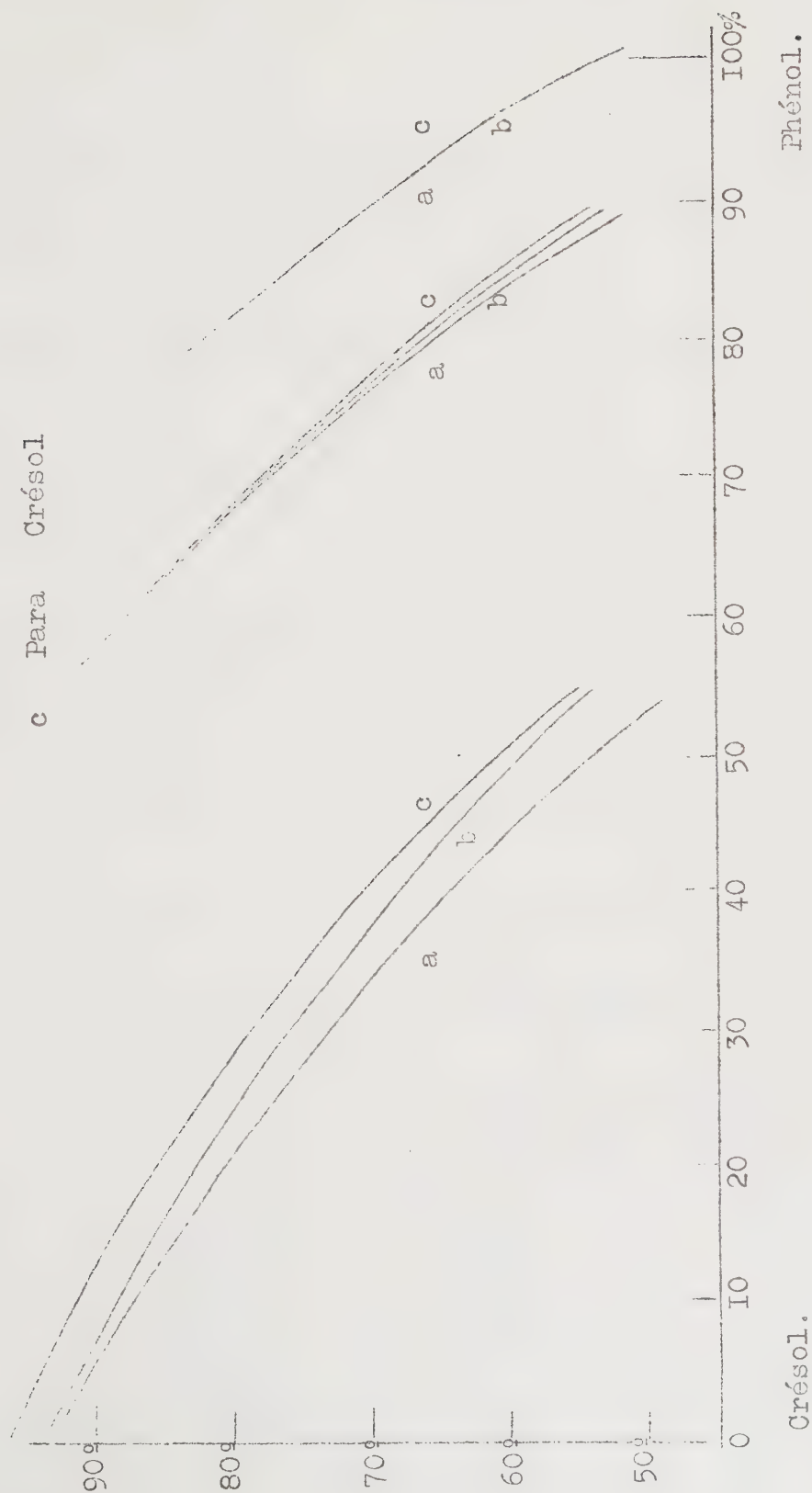


Fig. 25.

Eau - Phénol - Crésols.

Courbe Générale

d Ortho Crésol
b Méta Crésol
c Para Crésol



Si l'on chiffre en effet, l'écart de composition maximum pour une température de trouble donnée on trouvera 3% dans le cas des mélanges riches en crésol; tandis que pour des teneurs en phénol supérieures à 50% les erreurs de dosage sont inférieures à 0,5%.

CONCLUSIONS ;

Pour déterminer la teneur en phénol d'un mélange phénol et crésols une méthode très simple et très rapide consiste à ajouter à un poids connu de ce mélange une quantité déterminée d'eau de façon à réaliser une concentration correspondant à l'une des courbes et à déterminer la température de trouble du système.

Cette méthode permet un dosage particulièrement précis du phénol dans les mélanges pauvres en crésols quelle que soit la nature de ceux-ci.

Étude des mélanges crésols - xylénols. -

Nous avons étendu la méthode précédente au cas des mélanges crésols et de xylénols.

Nous avons déterminé tout d'abord la solubilité dans l'eau des xylénols I-2-4; I-3-5 et I-4-5 qui constituaient les seuls isomères que nous avons pu nous procurer à l'état pur et qui sont généralement les plus courants.

Les températures de trouble sont moins précises que dans le cas des crésols et des différences de 2 à 3 dixièmes de degré ont été relevées.

Les valeurs données dans les tableaux suivants sont la moyenne des diverses mesures.

T A B L E A U XXIV (Fig. 26).

Xylénol I-2-4.

Xylénol	Eau	Temps de trouble	Xylénol pour 100 gr. de solution.
0.3732	39.919	49°0	9.24
0.4001	40.057	53°1	9.89
0.4290	39.945	57°8	10.62
0.4742	39.990	66°0	11.72
0.5030	39.930	70°5	12.43
0.5377	39.894	75.1	13.29
0.5685	39.942	79.5	14.03
0.5900	39.951	82.2	14.55

T A B L E A U XXIV (Fig.26).(suite)

Xylénol I-3-5.

Xylénol	Eau	Temps de trouble.	Xylénol pour 100 g. solution
0.3656	39.895	50.4	9.08
0.4026	40.144	57.2	9.92
0.4399	39.987	63.1	10.88
0.4788	40.010	68.7	11.82
0.5113	40.028	73.2	12.61
0.5170	40.125	74.0	12.72
0.5329	39.998	75.7	13.14
0.5718	40.033	79.8	14.08

Xylénol I-4-5

0.4064	40.018	54.8	10.05
0.4637	40.006	65.1	11.45
0.4910	39.992	69.6	12.12
0.5271	39.953	74.4	12.98
0.5569	40.037	78.0	13.71
0.5989	39.980	82.5	14.75

Ces courbes de solubilité sont donc voisines, surtout pour les concentrations correspondant à des températures de trouble relativement élevées.

A 60° 100 gr. d'une solution aqueuse saturée contiennent 07 gr. de I-2-4; 1,02 de I-3-5, et 1,10 gr. de I-4-5.

Pour cette même température les concentrations en crésols étaient 3,40 gr. pour l'ortho; 2,98 pour le méta, et 2,69 gr. pour le para. Les valeurs obtenues pour les xylénols sont donc à la fois voisines entre elles et assez nettement différentes de celles des crésols.

Dans l'étude des mélanges nous avons d'abord établi les courbes correspondant à un crésol en mélange avec un seul xylénol.

Pour obtenir des troubles nets nous avons été amené à choisir des teneurs en eau, différentes suivant la richesse du système étudié en son composé le plus soluble.

.../....

Solubilité des Xylénols

a I-2-4
b I-3-5
c I-4-5



Fig. 26.

3 séries de courbes d'étalonnage ont été nécessaires dont caractéristiques sont les suivantes :

ls du mélange r 40 g.d'eau	Température de trouble située entre	Convient pour des teneurs en crésols de
0,6 gr.	85 à 57	0 à 40 %
0,8 gr.	83 à 52	40 à 70 %
1,1 gr.	83 à 48	70 à 100 %.

Les résultats obtenus sont notés dans les tableaux suivants :

Système eau-ortho-crésol - Xylénol 1-2-4.

T A B L E A U XXV (Fig. 27).

Table a. (600 mg. pour 40 gr. d'eau).

Xylénol	Ortho crésol	Total	Eau théorique	Eau pratique	% crésol	Temps de trouble
.6036	0	0.6036	40.240	40.218	0	84.8
.5395	0.0444	0.5839	38.926	39.927	7.6	80.5
.4836	0.1296	0.6133	40.880	40.887	21.1	71.9
.4072	0.1943	0.6025	40.166	40.149	32.3	63.0
.3666	0.2306	0.5972	39.812	39.822	38.6	57.3

Table b. (800 mg. pour 40 gr. d'eau).

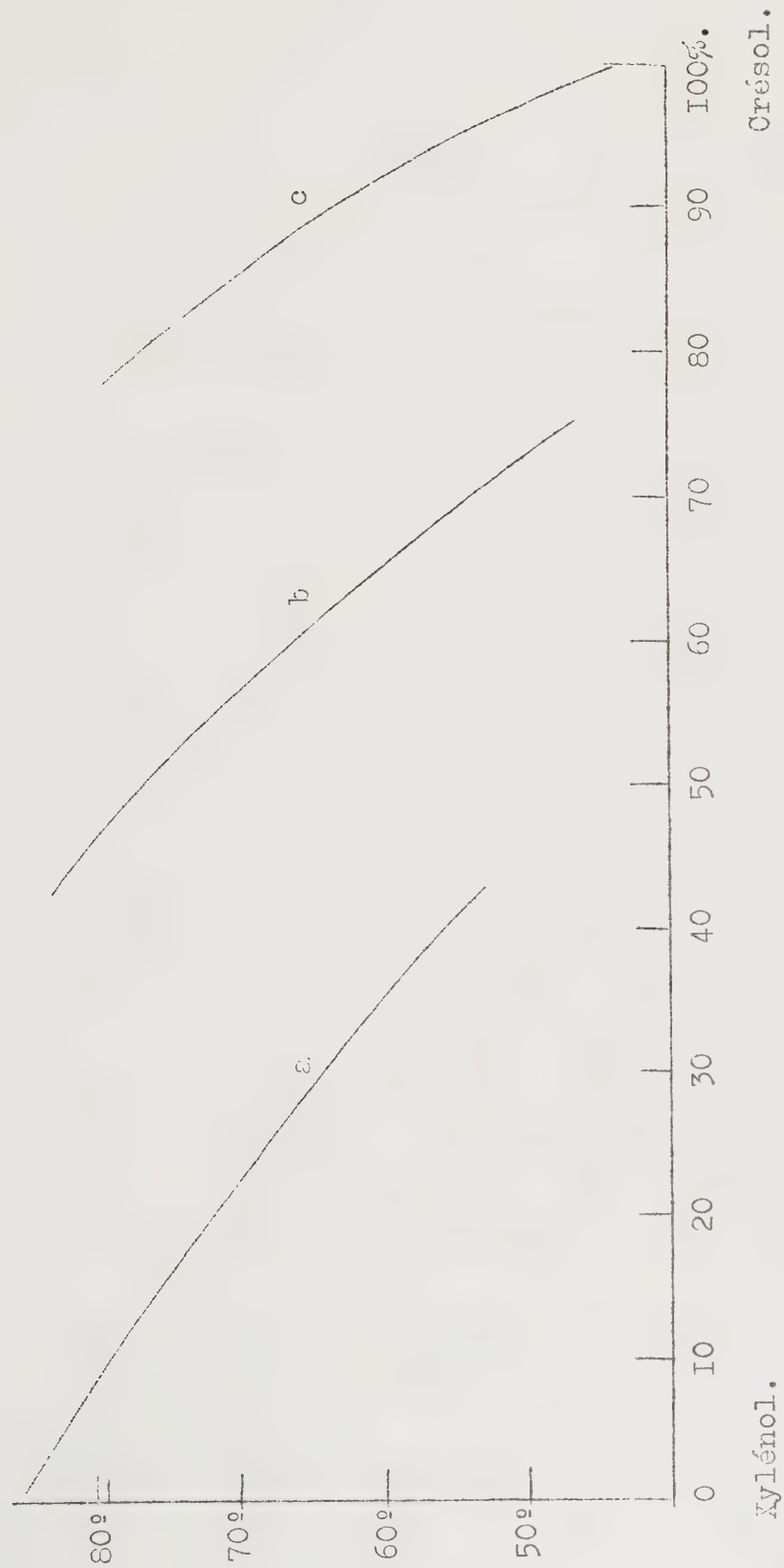
.4846	0.3179	0.8025	40.125	40.112	39.6	81.2
.4205	0.3767	0.7972	39.860	39.903	47.3	74.4
.3537	0.4300	0.7837	39.185	39.202	54.8	66.7
.2995	0.5129	0.8124	40.620	40.627	63.1	57.3
.2351	0.5662	0.8013	40.065	40.018	70.7	47.5

Table c. (1100 mg. pour 40 gr. d'eau).

.3010	0.7962	1.1972	39.898	38.863	72.6	79.7
.2118	0.8918	1.1036	40.130	40.181	80.8	69.8
.1402	0.9720	1.1122	40.443	40.446	87.4	59.5
.0804	1.0219	1.1023	40.083	40.153	92.7	50.0
0	1.0908	1.0908	39.665	39.691	100.	---

Eau - Crésol. ortho - Xylénol I-2-4.

Fig. 27.



Système eau-orthocrésol - Xylénol I-4-5.T A B L E A U XXVI (Fig. 28).courbe a. (600 mg. pour 40 gr. d'eau).

Ortho- crésol.	Xylénol	Total	Eau théorique	Eau pratique	% crésol	Temps de trouble
0.0413	0.5565	0.5978	39.852	39.883	6.9	81.2
0.1036	0.5003	0.6039	40.260	40.218	17.2	75.7
0.1470	0.4532	0.6002	40.012	40.021	24.5	70.6
0.1896	0.3958	0.5854	39.026	39.032	32.3	65.0
0.2318	0.3663	0.5981	39.872	39.875	38.8	58.2

courbe b. (800 mg. pour 40 gr. d'eau)

0.3395	0.4637	0.8032	40.160	40.181	42.3	79.5
0.4050	0.3953	0.8003	40.015	40.001	50.6	71.7
0.4565	0.3271	0.7836	39.180	39.168	58.3	64.0
0.5226	0.2750	0.7976	39.880	39.392	65.5	55.4

courbe c. (1100 mg. pour 40 gr. d'eau).

0.8300	0.2662	1.0962	39.934	39.954	75.6	77.3
0.8866	0.2187	1.1053	40.192	40.163	80.2	71.2
0.9465	0.1569	1.1034	40.123	40.127	85.8	62.9
1.0030	0.0958	1.0988	39.961	39.988	91.1	54.0

Système eau-orthocrésol - I-3-5 Xylénol.T A B L E A U XXVII (Fig. 29).courbe a.

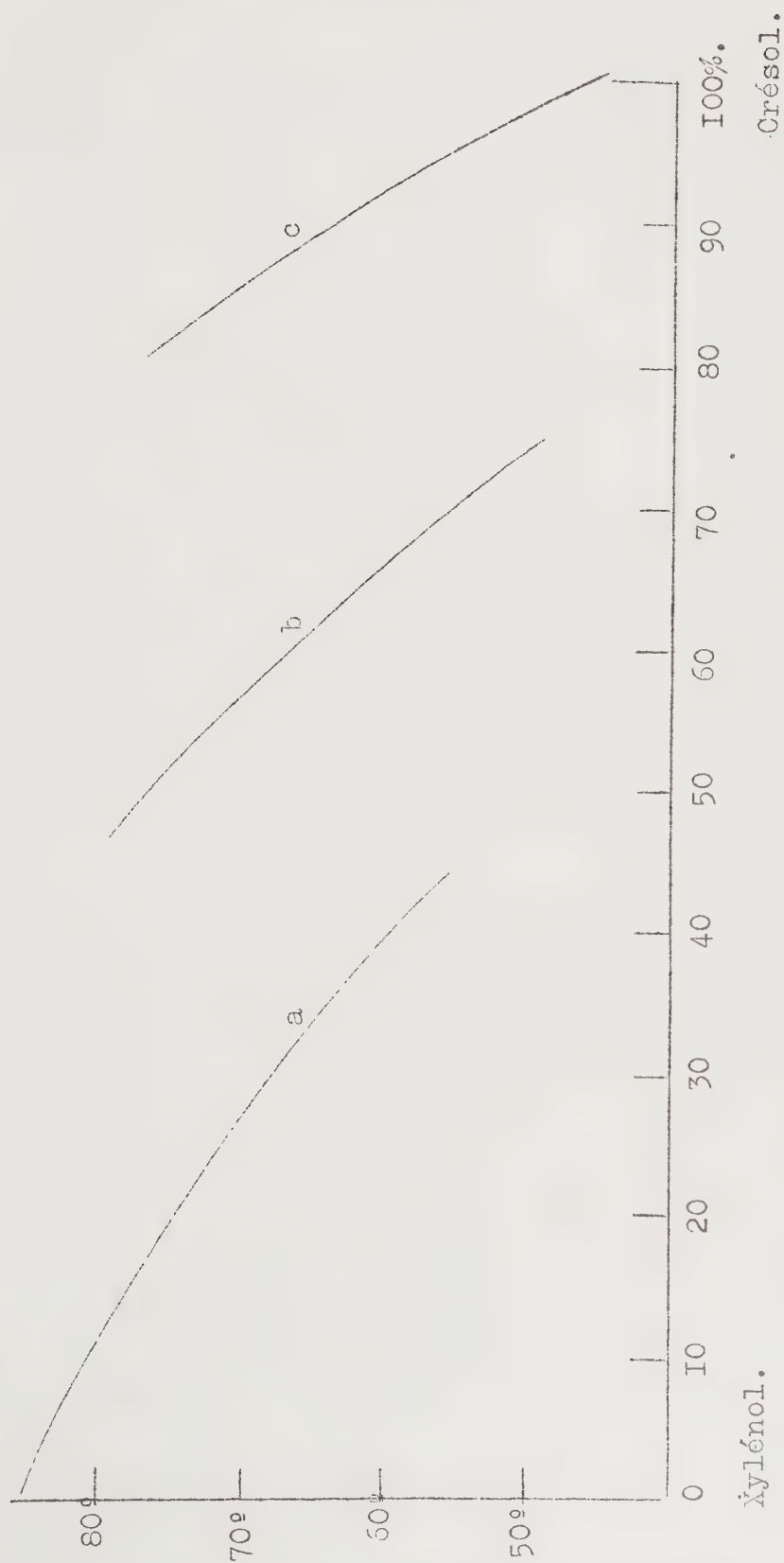
0.0368	0.5555	0.6023	40.153	40.181	6 % 1	81.7
0.0931	0.5151	0.6082	40.546	40.528	15 % 3	76.8
0.1551	0.4425	0.5976	39.840	39.852	26 % 0	71.0
0.1920	0.3933	0.5853	39.686	39.685	32 % 8	65.7
0.2505	0.3513	0.6018	40.120	40.158	41 % 6	57.4

courbe b.

0.3327	0.4725	0.8052	40.260	40.283	41 % 3	80.3
0.3780	0.4183	0.7963	39.815	39.821	47 % 5	75.2
0.4261	0.3617	0.7878	39.390	39.358	54 % 1	69.4
0.4893	0.3128	0.8021	40.105	40.109	61 % 0	62.5
0.5433	0.2638	0.8093	40.465	40.418	67 % 4	55.4
0.5841	0.2140	0.7981	39.905	39.912	73 % 2	48.2

Fig. 28.

Eau - Crésol ortho - Xylénol I-4-5.



Système eau-orthocrésol - I-3-5 Xylénol.

T A B L E A U XXVII (Fig. 29).(suite)

urbe c.

Ortho- crésol	Xylénol	Total	Eau théorique	Eau pratique	% de crésol	Temps de trouble
0.8214	0.2767	1.0981	39.930	39.963	74 % 8	78°5
0.8855	0.2198	1.1053	40.192	40.169	80 % 1	71°7
0.9245	0.1853	1.1098	40.356	40.358	83 % 3	67°3
0.9504	0.1361	1.0865	39.600	39.605	87 % 5	70°5
1.0283	0.0744	1.1027	40.098	40.134	93 % 0	50°8

Système eau-paracrésol - Xylénol I-2-4.

T A B L E A U XXVIII (Fig. 30).

urbe a.

Para- crésol	Xylénol	Total	Eau théorique	Eau pratique	% de crésol	Temp.de trouble
0	0.6082	0.6082	40.546	40.561	0	84°4
0.0620	0.5393	0.6013	40.086	40.089	10.3	79°7
0.1676	0.4404	0.5980	39.833	39.809	26.4	69°9
0.2247	0.3709	0.5956	39.706	39.722	67.7	60°8
0.2611	0.3392	0.6003	40.020	40.028	43.5	55°0

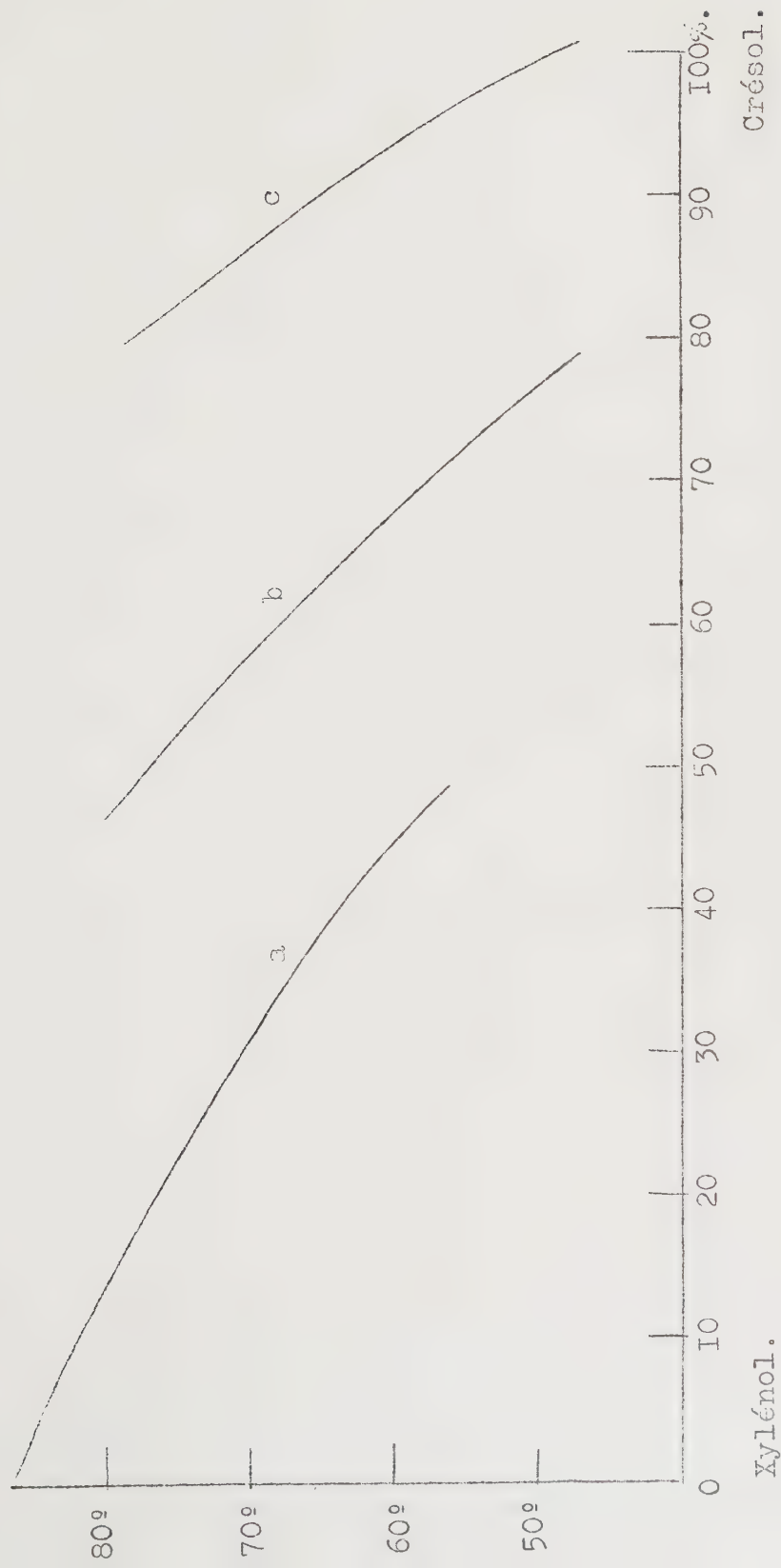
urbe b.

0.3174	0.4837	0.8011	40.055	40.076	39.6	82°1
0.4241	0.3735	0.7976	39.880	39.882	53.2	69°8
0.5117	0.2881	0.7998	39.990	39.971	64.0	59°4
0.5715	0.2313	0.8028	40.140	40.118	71.2	52°0

urbe c.

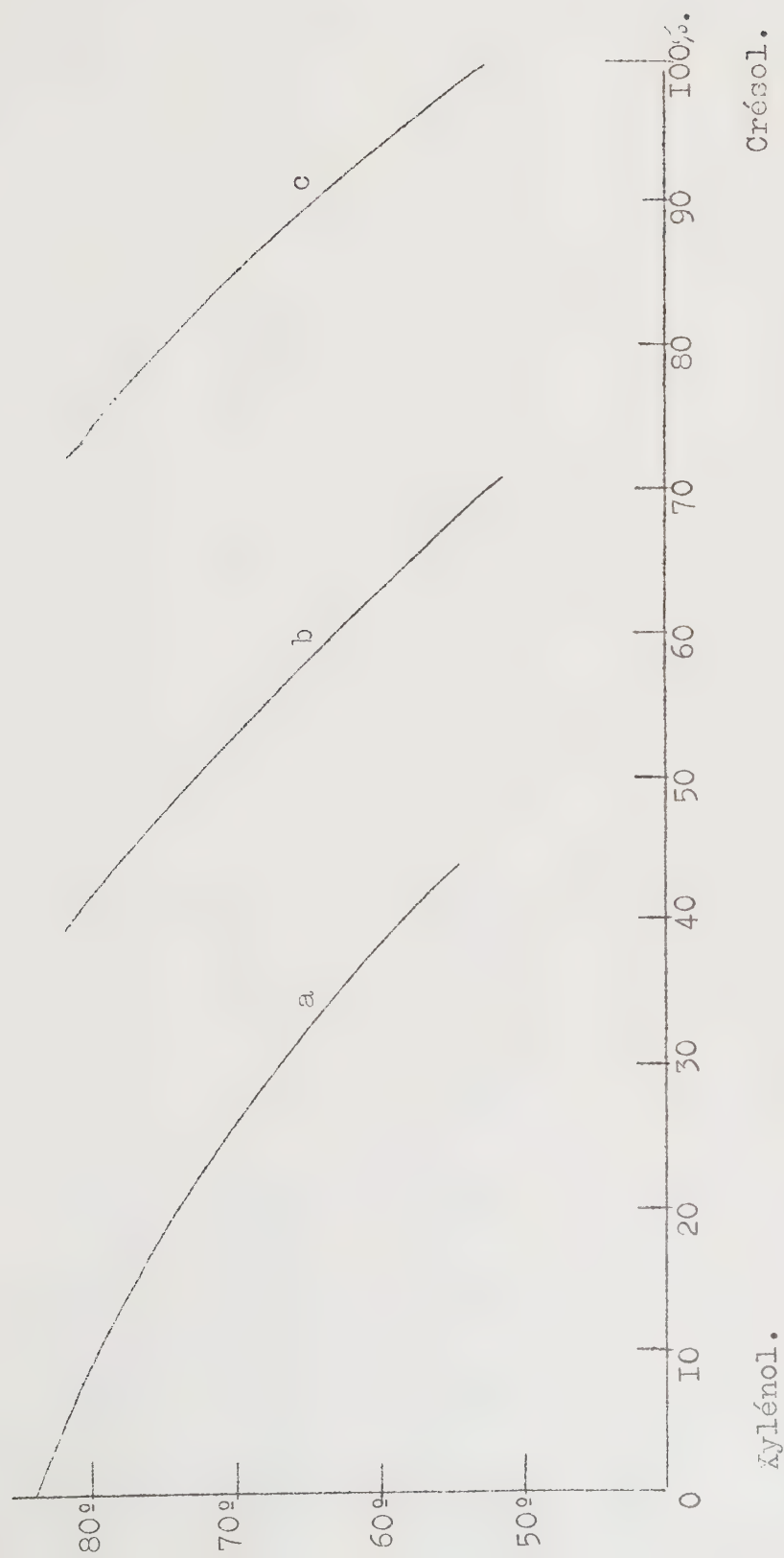
0.8000	0.3053	1.1053	40.192	40.183	72.4	81°7
0.8023	0.1759	0.9782	35.370	35.598	82.0	73°1
0.9920	0.7166	1.1086	40.312	40.321	89.5	65°8
1.0406	0.0561	1.0967	39.880	39.883	94.9	58°8
1.1155	0	1.1155	40.563	40.577	100.	52°7

.../...



Eau - Crésol para - Xylénol I-2-4.

Fig. 30.



Système Eau-paracrésol - I-3-5 Xylénol.

T A B L E A U XXIX (Fig. 31).

urbe a.

Para- résol	Xylénol	total	Eau théorique	Eau pratique	% de crésol	Temp. de trouble
0.0317	0.5754	0.6081	40.540	40.548	5.2	82°3
0.0740	0.5287	0.6027	40.180	40.159	12.3	79°2
0.1183	0.4800	0.5983	39.886	39.892	19.8	75°8
0.1697	0.4427	0.6124	40.826	40.827	27.7	71°1
0.1881	0.3998	0.5879	39.193	39.168	32.0	64°4
0.2717	0.3293	0.6010	40.066	40.090	45.2	57°0

urbe b.

0.3258	0.4806	0.8064	40.320	40.307	40.4	82°2
0.3860	0.4167	0.8027	40.135	40.151	48.1	76.5
0.4117	0.3651	0.7968	39.840	39.843	54.2	71.8
0.4899	0.3249	0.8138	40.690	40.699	60.1	66.6
0.5830	0.2060	0.7890	39.450	39.440	73.9	51.5

urbe c.

0.7880	0.3096	1.0976	39.912	39.936	71.8	83°6
0.8989	0.2094	1.1083	40.302	40.300	81.1	74°7
0.9691	0.1359	1.1050	40.181	40.183	87.7	67°9
1.0244	0.0831	1.1075	40.272	40.257	92.5	62°0
0.1521	0.359	1.0680	39.563	39.567	96.8	56°6

Système eau-Métacrésol - I-2-4 Xylénol.

T A B L E A U XXX (Fig. 32).

urbe a.

Méta- crésol	Xylénol	total	Eau théorique	Eau pratique	% de crésol	Temp. de trouble
0	0.5976	0.5976	39.840	39.863	0	84°8
0.0609	0.5420	0.6029	40.192	40.185	10.1	79°3
0.1166	0.4846	0.6012	40.600	40.608	19.4	63.8
0.1650	0.4310	0.5960	39.733	39.751	27.7	68.7
0.2086	0.3791	0.5877	39.180	39.170	35.5	62.0
0.2542	0.3542	0.6084	40.560	40.588	40.3	58.0

urbe b.

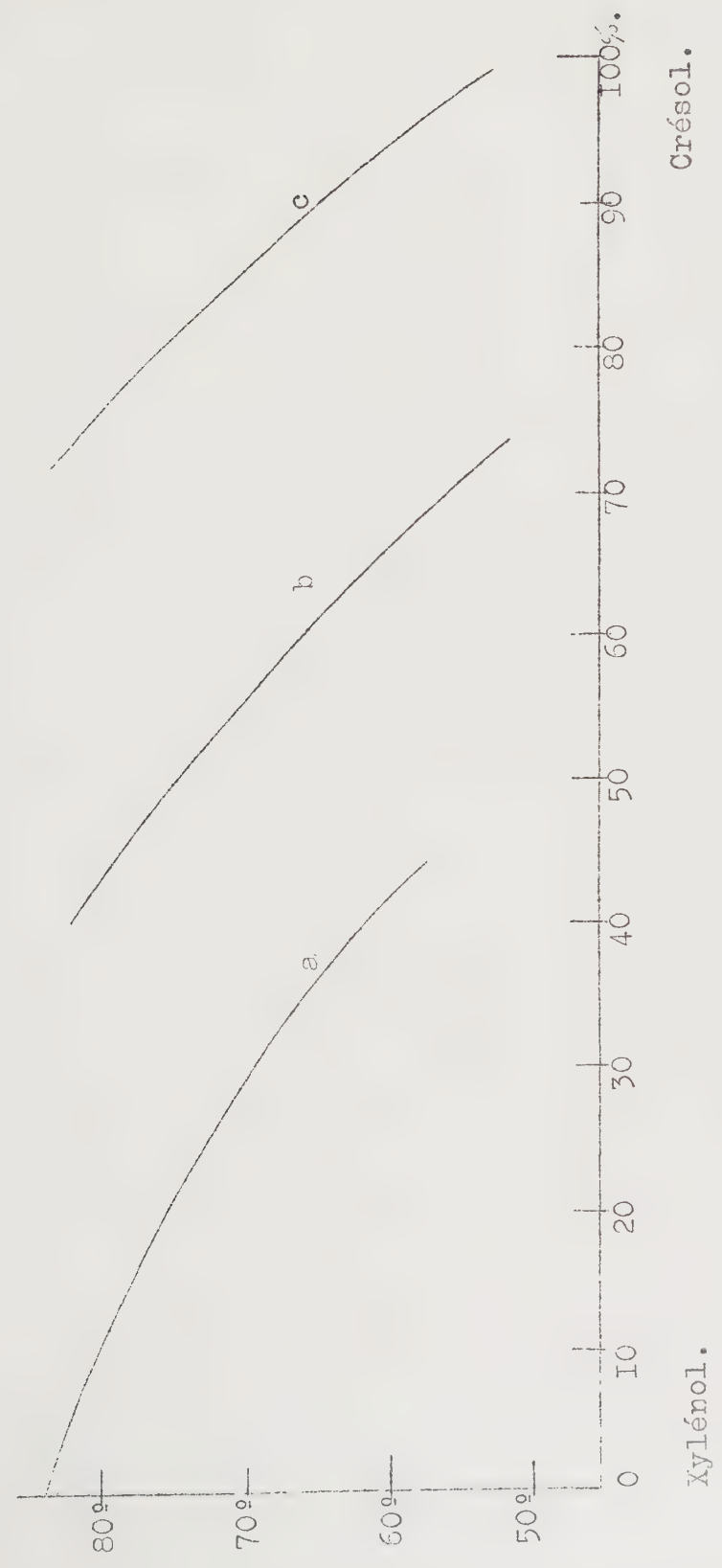
0.3173	0.4840	0.8013	40.065	40.077	39.6	82°6
0.3830	0.4036	0.7866	39.830	39.935	48.7	74°3
0.4704	0.3396	0.8100	40.500	40.491	58.1	65°0
0.5328	0.2720	0.8048	40.240	40.278	66.2	56°2
0.5591	0.2396	0.7987	39.935	39.916	70.0	51.5

urbe c.

0.7720	0.3246	1.0966	39.876	39.881	70.4	83°5
0.8685	0.2379	1.1064	40.232	40.203	78.5	75°4
0.9496	0.1612	1.1108	40.392	40.406	85.7	67°0
0.0112	0.0738	1.0850	39.454	39.428	93.2	57°5
1.1032	0	1.1030	40.116	40.119	100.	48.2

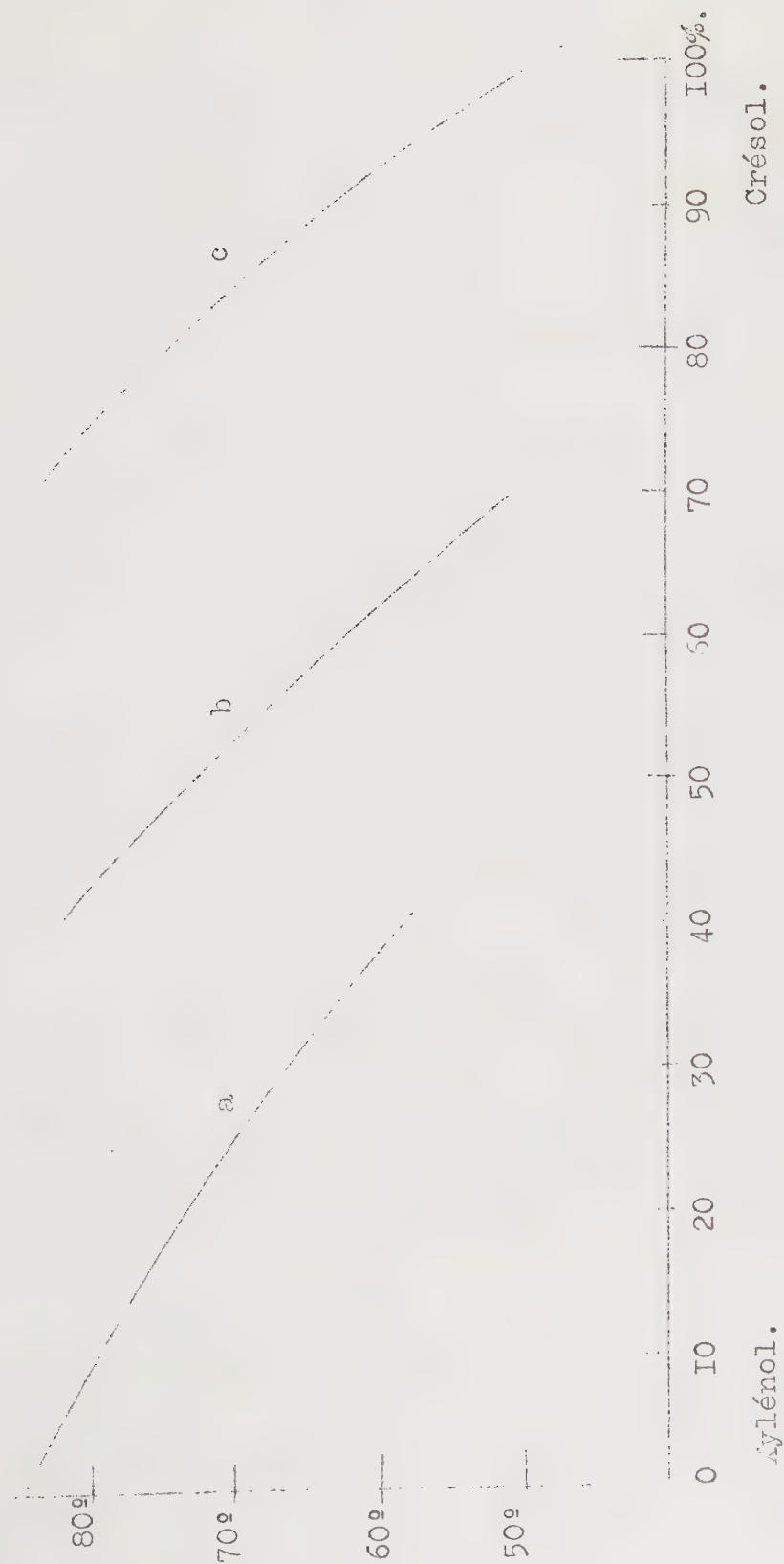
Fig. 31.

Eau - Crésol para - Xylénol I-3-5.



Eau - Crésol méta - Xylénol I-2-4.

Fig. 32.



Système eau-Métacrésol - Xylénol I-3-5.

T A B L E A U XXXI (Fig. 33).

urbe a.

Méta-crésol	Xylénol	Total	Eau théorique	Eau pratique	% de crésol	Temp. de trouble
0.1114	0.5009	0.6123	40.820	40.862	18.2	76°3
0.1660	0.4398	0.6058	40.386	40.383	27.4	71°2
0.1820	0.4150	0.5970	39.700	39.818	30.5	69°4
0.2577	0.3444	0.6021	40.140	40.117	42.8	60.0

urbe b.

0.3330	0.4334	0.8064	40.320	40.334	41.3	81°7
0.3892	0.4115	0.8007	40.035	40.018	48.6	75°6
0.4555	0.3408	0.7963	39.815	39.826	57.2	68°8
0.5247	0.2763	0.8010	40.050	40.052	65.5	59°8
0.5716	0.2147	0.7863	39.315	39.321	72.7	52°0

urbe c.

0.7985	0.3178	1.1073	40.265	40.239	71.3	84°0
0.8554	0.2442	1.0996	39.985	39.991	77.8	77°3
0.9380	0.1655	1.1035	40.127	40.125	85.0	69.2
1.0114	0.0856	1.0970	39.890	39.863	92.2	60°1
1.0791	0.0291	1.1082	40.662	40.681	97.4	55°7

CONCLUSIONS.

Nous voyons que les différentes courbes sont assez voisines les unes des autres pour une concentration donnée en crésol.

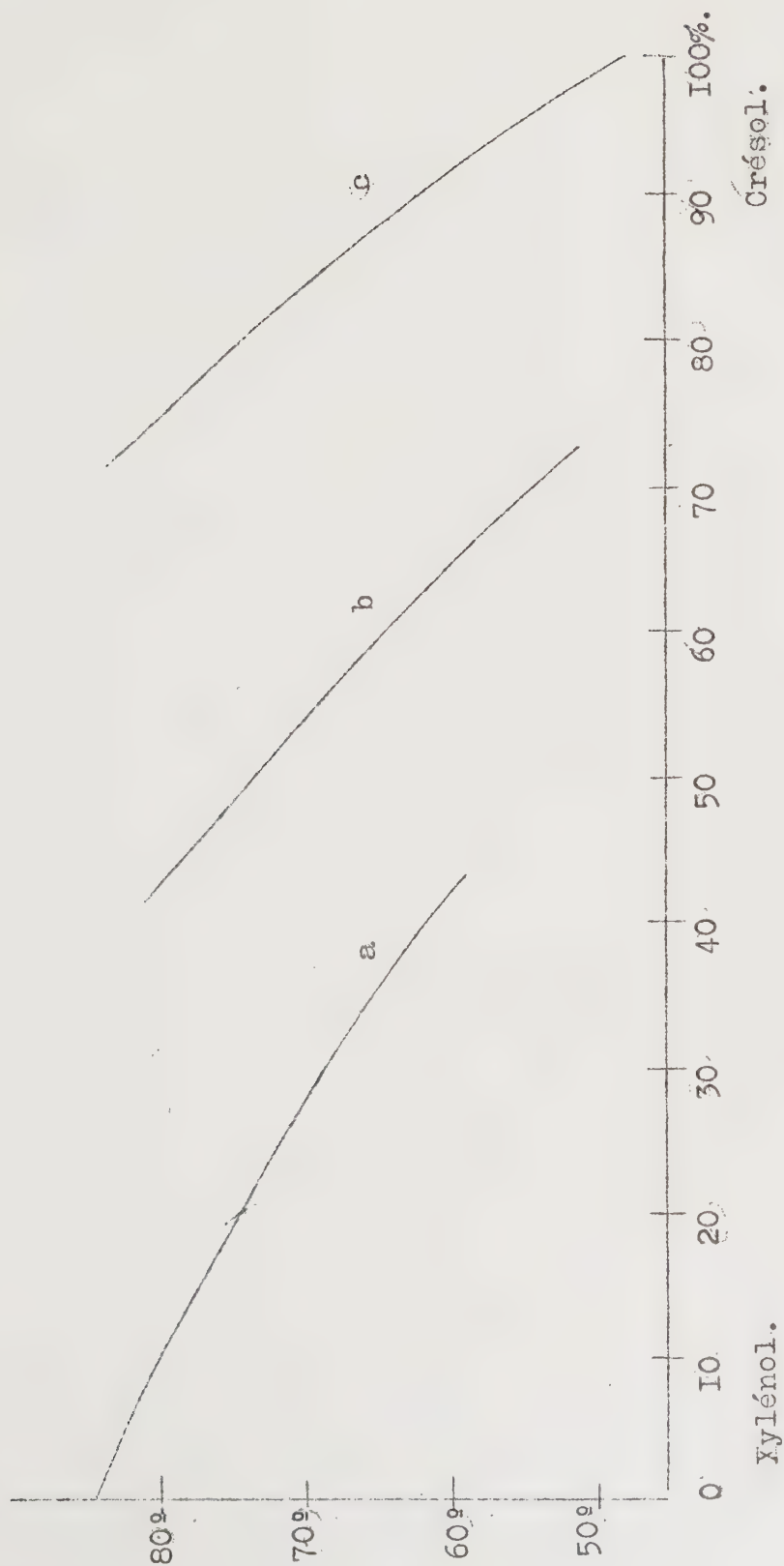
Si l'on considère les courbes les plus écartées dans chaque série, c'est-à-dire celles correspondant aux systèmes Paracrésol et I-3-5 xylénol (les moins solubles) et orthocrésol et I-2-4 xylénol (les plus solubles), on remarque qu'elles sont d'autant plus rapprochées que la teneur en crésol est plus faible (Fig. 34).

Dans le cas d'un mélange quelconque avec incertitude sur la nature des ou de l'isomère en présence l'utilisation d'une courbe moyenne permet de garantir une erreur de dosage inférieure à 5% pour des teneurs en crésols de 0 à 90%. La méthode est donc parfaitement utilisable et les résultats précis dans le cas de ces mélanges quelle que soit la nature des isomères en présence.

.../...

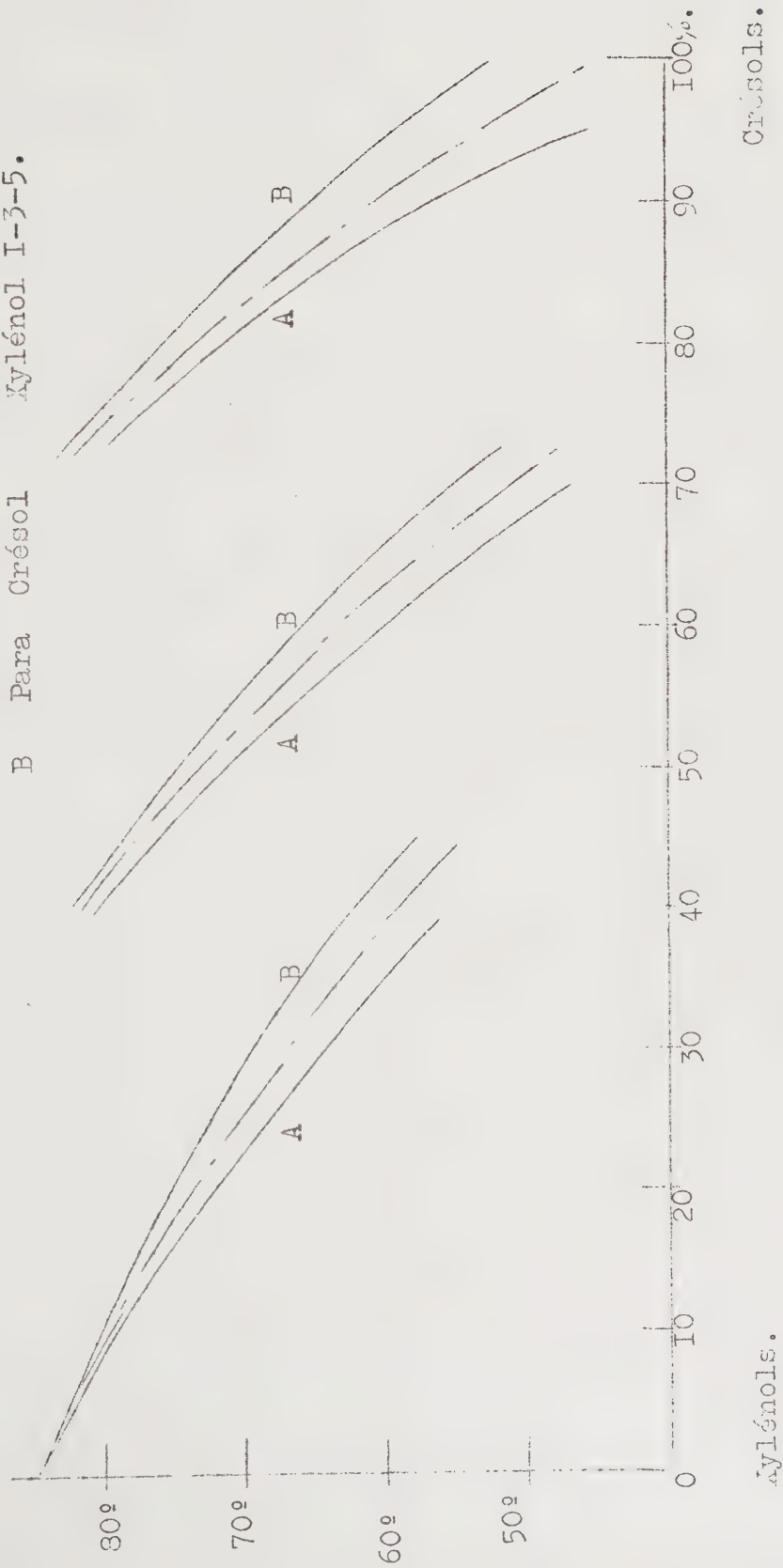
Eau - Crésol mélangé - Xylénol I-3-5.

Fig. 33.



Eau - Crésols - Xylénols. Courbe Moyenne. Fig. 34.

A Ortho Crésol Xylénol I-2-4.
 B Para Crésol Xylénol I-3-5.



GENERALISATION.

Nous venons de donner une solution à la fois simple, rapide et précise au problème analytique posé par les mélanges phénols et crésols d'une part, crésols et xylénols d'autre part.

Nous avons pensé qu'il serait particulièrement intéressant de résoudre le cas général du mélange des 3 séries d'homologues.

Ce problème se pose pratiquement dans l'industrie. En effet, les homologues supérieurs aux xylénols ne sont pas à considérer car les fractionnements habituellement utilisés les éliminent sans difficulté.

Le procédé qui semble s'imposer comme le plus pratique consiste à séparer d'abord par distillation fractionnée en mélanges phénols - crésols et crésols + xylénols et à déterminer ensuite les teneurs de chaque fraction par les méthodes que nous venons d'exposer.

Nous préciserons dans le chapitre suivant, le champ d'application de ces méthodes mais nous tenons, dès à présent, à insister sur leur très grande généralité puisqu'elles permettent de séparer des constituants présentant des différences de solubilité dans l'eau ou tout autre solvant. On peut, d'après ce que nous venons d'exposer et d'après les études effectuées dans le domaine des hydrocarbures, lui prédire un très grand avenir pour résoudre les délicats problèmes des séparations analytiques des mélanges d'isomères et d'homologues.

-----:::-----

.... / ...

C H A P I T R E V I I .

-----:-----

DISTILLATION DES MELANGES PHENOL-CRESOLS-XYLENOLS.

L'analyse des mélanges complexes des 3 séries d'homologues exige d'abord un fractionnement permettant de constituer des mélanges plus simples.

Nous rappellerons que la plupart des méthodes tant physiques que chimiques, proposées, ne donnent des résultats qu'en l'absence de phénols et que certaines d'entre elles exigent un pourcentage minimum de phénol.

Cette constatation est faite par tous les auteurs qui ont étudié ce problème.

Ils proposent donc une distillation fractionnée avant toute étude analytique et affirment en particulier que l'élimination du phénol peut être considérée comme totale à partir de température d'ébullition donnée.

C'est ainsi que MASSE & LEROUX(47), de même que WEISS(48) permettent qu'à la température de 198° tout le phénol est dans le distillat.

De leur côté FOX & BARKER(38) fixent cette température à 195°, à la condition toutefois qu'il y ait suffisamment d'orthocrésol. Pour s'assurer de cette condition, ils en ajoutent au mélange initial une quantité connue et égale au volume qui lors d'une prédistillation a passé entre 195 et 202°C.

Nous avons été ainsi conduit à reprendre l'étude de cette distillation des mélanges complexes puisque un tel fractionnement impose également avant toute application des méthodes que nous avons développées dans les chapitres précédents.

D'autre part, l'application de notre méthode des "points de double" permettant, par sa simplicité et sa précision, de doser rapidement chaque fraction du distillat, nous avons comparé entre elles plusieurs colonnes à rectification et vérifié leur pouvoir séparateur; ce qui nous a permis de souligner l'importance du choix de la colonne de fractionnement dans la résolution de ces problèmes analytiques.

.../...

Nos études ont porté sur des mélanges constitués à partir de produits purs mais nous avons pris soin de choisir des concentrations semblables à celles des phénols provenant des huiles phénoliques de l'industrie des dérivés des goudrons.

Dans nos essais de rectification, nous avons fait usage successivement d'une colonne Vigreux, d'une colonne Robert légèrement modifiée et enfin d'une colonne d'un type plus récent dont les caractéristiques essentielles sont, d'une part sa très grande longueur par rapport à son diamètre et son dispositif intérieur composé d'une simple hélice métallique.

- EMPLOI DE LA COLONNE VIGREUX. -

Nous avons utilisé la colonne classique de 50 cm. de longueur sur 2 cm.5 de diamètre fixée sur un ballon de 250 cm³.

a) Distillation d'un mélange phénol + crésols :

Nous avons soumis à la distillation un mélange de :

Phénol	20 gr.
Orthocrésol	33 gr.
Paracrésol	60 gr.

Pour une vitesse de distillation de 1 goutte toutes les 2 secondes nous avons recueilli les portions suivantes :

<u>Fractions</u>	<u>Températures de passage.</u>		<u>Poids recueillis.</u>
1	186.2	- 190	23 gr. 490
2	190	- 192	14 gr. 800
3	192	- 194	21 gr. 450
4	194	- 196	20 gr. 300
5	196	- 196,5	8 gr. 010
6	queues		24 gr. 950.

Le dosage par la méthode des points de trouble le a donné les résultats du tableau XXXII.

T A B L E A U XXXII.

	<u>Poids</u>	<u>Eau</u>	<u>Trouble</u>	<u>% de Phénol.</u>	<u>Phénol dans la fraction.</u>
1	I.9965	40.027	65°0	43 % 0	10.10
2	I.9642	39.283	80°2	24 % 5	3.62
3	I.9832	39.856	84°7	17 % 5	3.74
4	I.9786	39.597	98°6	9 % 5	1.90
5	I.9645	39.318	93°7	2 % 0	0.16
					<u>19,52 gr.</u>

Nous avons donc distillé pratiquement tout le phénol avant 96°5 puisque en faisant le total du phénol de chaque fraction, nous le retrouvons à 2% près dans le distillat ayant passé avant cette température.

b) Distillation des mélanges phénol-crésols-xylénols.

En soumettant à la distillation fractionnée toujours dans la colonne Vigreux un mélange contenant :

20 gr. de phénol
 30 gr. d'orthocrésol
 33 gr. de paracrésol
 et 20 gr. de xylénol I-4-5 (P E = 209),

nous avons obtenu les fractions suivantes :

<u>Fractions.</u>	<u>Températures de passage.</u>	<u>Poids recueillis.</u>
I	186 - 196	64 gr. 400
2	196 - 199	5 gr. 570
3	199 - 201	10 gr. 040
4	201 - 202,5	8 gr. 830
5	Queues	14 gr. 160.

L'analyse nous a montré que la fraction 186 - 196° renfermait déjà du xylénol et qu'il était impossible de dissoudre, même à chaud, 2 grs. de cette fraction dans 40 grs. d'eau.

De même, pour une autre distillation effectuée dans les mêmes conditions sur un mélange de composition analogue nous a donné les fractions :

<u>Fractions.</u>	<u>Températures.</u>	<u>Poids.</u>
I	134 - 191	37 gr. 040
2	191 - 195	14 gr. 060
3	193 - 195	7 gr. 700
4	195 - 198	13 gr. 478.

La première de ces fractions dissoute à raison de 2 gr.0398 dans 40 gr.754 d'eau conduit à une température de démixtion de 78°2 correspondant à une teneur en phénol de 27,5%.

La fraction 2 contient déjà du xylénol.

Il ressort nettement de ces distillations que la colonne Vigreux d'un emploi si fréquent dans les laboratoires ne possède qu'un très faible pouvoir séparateur, ne permettant pas surtout la séparation du phénol des xylénols.

.../...

En admettant, avec MASSE & LEROUX, WEISS etc.... que tout le phénol distille avant 198° ce qui est en accord avec nos résultats, on remarque que les xylénols sont entraînés bien avant d'atteindre cette température.

I - EMPLOI DE LA COLONNE ROBERT.-

Nous avons fait usage d'une colonne de 750 mm. de long sur 5 mm. de diamètre munie d'une double enveloppe de 50 mm. de diamètre dans laquelle on a fait le vide.

Cette colonne était garnie d'un empilement de petits tubes de verre et surmontée à la place du déphlegmateur habituel à air d'un système de départ des vapeurs permettant au thermomètre de plonger complètement dans ces vapeurs (Fig. 35).

La ballon de distillation possédait une capacité de 500 cm³.

Le mélange soumis à la distillation avait pour composition :

20 gr. de phénol,
50 gr. d'orthocrésol
70 gr. de métacrésol
70 gr. de xylénol I-4-5.

En distillant à la vitesse de 1 goutte toutes les 2 secondes nous avons obtenu les portions suivantes :

<u>Fractions.</u>	<u>Températures de passage.</u>	<u>Poids recueillis.</u>
1	187 - 190	36.gr. 390
2	190 - 193	12 gr. 980
3	193 - 196	17 gr. 230
4	196 - 199	20 gr. 240
5	199 - 202.5	26 gr. 240
6	202.5 - 205	16.gr. 930
7	Queues	79 gr. 090

.../...

L'analyse a donné :

	Fraction	Eau	Trouble	% de phénol	% de xylénol	phénol	xylénol
I	2.0722	41.467	61.3	45 %	5	16 g.5	
2	2.0434	40.850	73.2	31 %	5	4 g.0	
3	1.9343	39.179	92.0	2 %	0	0 g.3	
4	1.1143	40.574	51.5	-	4 %	0	0 g.8
5	1.1390	42.053	59.5	-	10 %	0	2 g.6
6	1.0346	39.792	73.2	-	20 %	5	3 g.5
7	0.5715	38.136	77.4	-	83 %		65 g.6
				Total		20 g.8	72 g.5

La colonne Robert permet donc de séparer en un seul passage le phénol des xylénols. La température de transition serait de 196°.

L'analyse des fractions obtenues avec cet appareillage nous a donné 20 gr.8 de phénol et 72 gr.5 de xylénol, les valeurs exactes étant 20 g.0 et 70 gr.0.

III - EMPLOI DE LA COLONNE FLOYD TODD. -

Cette colonne de laboratoire est extrêmement simple et très efficace. (149).

L'appareillage dont nous avons fait usage en était directement inspiré; seule la jaquette chauffante était remplacée par une simple jaquette à air; à la tête de la colonne était placé le dispositif destiné à recueillir les vapeurs déjà utilisé pour la colonne Robert (voir Fig. 36).

La capacité du ballon à distiller était de 250 cm³.

La vitesse de distillation était fixée à 1 goutte toutes les 2 secondes.

1) Distillation des mélanges phénol + crésols.

Mélange de départ :
30 gr. de phénol
30 gr. d'orthocrésol
50 gr. de métacrésol.

.../...

Fig. 35.

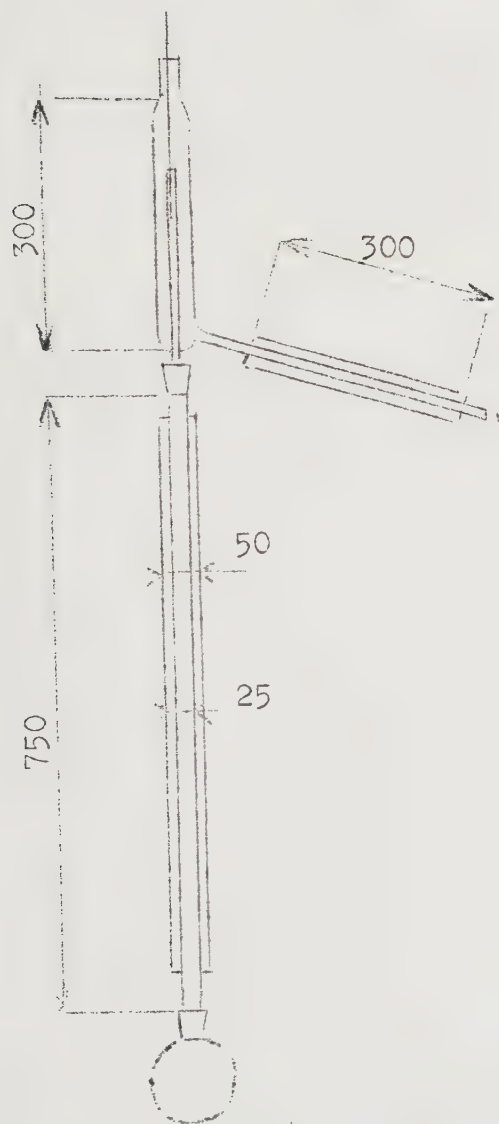
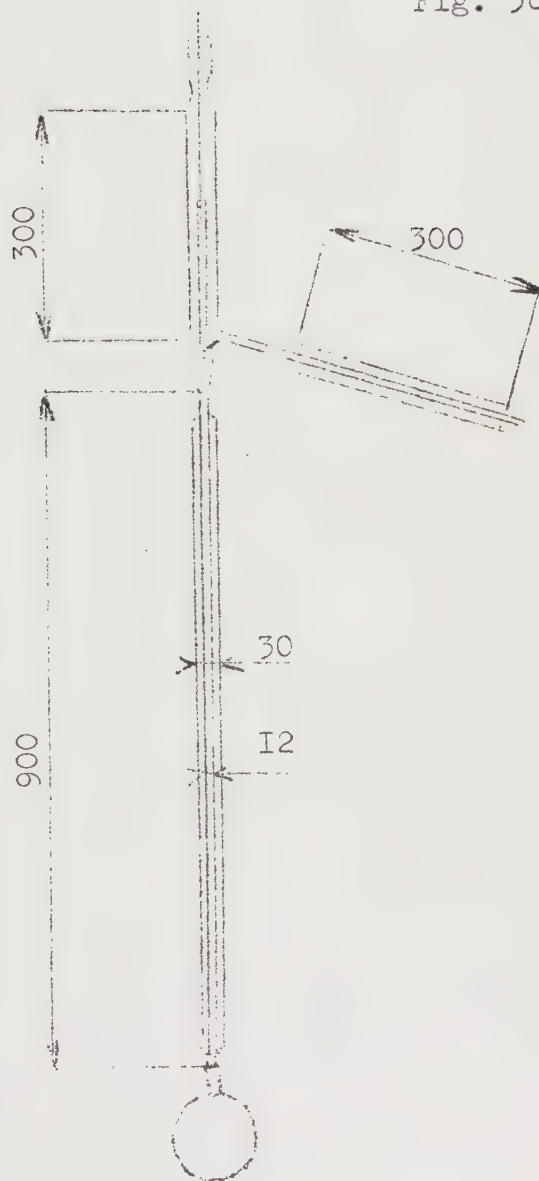


Fig. 36.



<u>Fractions.</u>	<u>Température de passage.</u>		<u>Poids recueillis.</u>
I	I82	- I84	I9 gr. 390
2	I84	- I86	I3 gr. I30
3	I86	- I9I	I6 gr. 870
4	I9I	- I95,5	I8 gr. 260
5	I95.5	- I98,5	32 gr. 260
6	queues		9 gr. 4I0

Analyse de ces fractions :

	<u>Poids</u>	<u>Eau</u>	<u>Trouble</u>	<u>% de phénol</u>	<u>Phénol dans la fraction</u>
I	3.9440	38.927	77°I	70 % 0	I36 gr.
2	3.9809	40.0I4	97°I	56 % 0	73 gr.
3	2.0245	40.676	65°0	4I % 5	7 gr.0
4	I.9963	40.0I2	84°7	I6 % 0	2 gr.9
5	I.989I	39.954	92°5	0 % 0	-
6	I.9799	39.983	92°5	0 % 0	-
				Total ...	30 gr. 8

Tout le phénol a donc distillé avant I95°5.

Dans une 2ème opération nous sommes parti du mélange de :

20 gr. de phénol
30 gr. d'orthocrésol
50 gr. de métacrésol.

<u>Fractions.</u>	<u>Température de passage.</u>		<u>Poids recueillis.</u>
I	I82	- I85	I4.240
2	I85	- I86	9.360
3	I86	- I88.5	9.530
4	I88.5	- I9I	7.650
5	I9I	- I95	II.200
6	I95	- I98	20.450
7	queues		

	<u>Poids</u>	<u>Eau</u>	<u>Trouble</u>	<u>% de phénol</u>	<u>Phénol dans la fraction</u>
I	3.9908	39.94I	84°	63 % 5	7.9 gr.
2	2.1257	40.0I0	48°	54 % 0	5.0 gr.
3	2.0345	39.848	60°	44 % 5	4.2 gr.
4	2.0326	39.870	69°2	35 % 0	2.7 gr.
5	I.9845	39.698	88°4	7 % 5	0.8 gr.
6	2.1189	40.007	92°5	0 % 0	-
7	I.9644	39.50I	92°5	0 % 0	-
				Total	20.6 gr

.../...

Comme dans le fractionnement précédent tout le phénol a stillé à la température de 195°.

2°) Distillation des mélanges Phénol-Crésols-Xylénols.

Mélange au départ :
 16 gr. de phénol
 30 gr. d'orthocrésol
 50 gr. de métacrésol
 30 gr. de xylénol 1-4-5.

<u>Fractions.</u>	<u>Températures de passage.</u>	<u>Poids recueillis.</u>
1	183.5 - 190	26 gr. 700
2	190 - 195	16 gr. 170
3	195 - 197	15 gr. 740
4	197 - 199	17 gr. 910
5	queue	49 gr. 480.

Les dosages correspondants ont conduit aux résultats suivants :

	<u>Poids</u>	<u>Eau</u>	<u>Trouble</u>	<u>% de phénol</u>	<u>% de xylénol</u>	<u>Dans la fraction</u>	
						<u>phénol</u>	<u>xylénol</u>
1	2.0140	40.283	53°0	51.5	-	13.75	-
2	2.0686	41.218	85°5	13.0	-	2.10	-
3	1.9754	39.898	92°5	0	0 %	-	-
4	1.1125	40.460	59°6	-	7 % 0	-	1.25
5	0.8050	40.018	77°1	-	56 % 5	-	27.85
					<u>Total ..</u>	<u>15.85</u>	<u>29.10</u>

Dans cette dernière distillation nous remarquons que tout le phénol a passé avant 195° et que tout le xylénol passe après 197°.

L'efficacité de notre colonne permet donc de séparer les mélanges complexes des 3 séries homologues en phénol + crésols d'une part et crésols + xylénols d'autre part.

Par l'étude de la fraction passant avant 196° on pourra déterminer le phénol présent dans le mélange initial et par celle de la fraction distillant après 196° la teneur en xylénols.

De cette rapide étude comparative de 3 types de colonnes de laboratoire, nous concluons que la colonne Vigreux est sans efficacité pour le fractionnement de nos mélanges et ceci ne surprendra pas les spécialistes de la distillation.

..../...

La colonne Robert est déjà satisfaisante, mais il va de soi que la 3ème colonne que nous avons utilisée, de construction facile et peu coûteuse en même temps que très efficace, s'imposera dans les opérations de fractionnement précédant l'analyse des mélanges complexes phénol-crésols-xylénols.

CONCLUSIONS GÉNÉRALES.

Le présent travail a été entrepris dans le but de résoudre le très important problème analytique de séparation des mélanges du phénol avec ses homologues supérieurs.

Nous avons abordé ce problème de façon relativement nouvelle en évitant l'emploi des méthodes chimiques et ayant en vue d'aboutir à des méthodes aussi simples et rapides que possibles, nous avons fait avant tout appel aux méthodes physicochimiques.

1°) - Nous avons d'abord appliqué les méthodes thermométrique et conductométrique pour suivre les réactions de neutralisation ou de copulation des divers phénols.

Pour déterminer la résistance de nos solutions nous avons fait construire un appareil simple et précis qui nous a donné entière satisfaction.

2°) - L'application de nos deux méthodes à la réaction de simple neutralisation des phénols permet un dosage rapide et précis de la somme des hydroxyls phénoliques mais ne permet pas de saisir des stades successifs dans cette réaction.

3°) - La neutralisation des dérivés bromés obtenus par action du mélange bromure-bromate en milieu acide sur nos produits a permis de déceler une différence nette dans la neutralisation des dérivés tribromés et celle des dibromés.

Les courbes d'analyse thermométrique et conductométrique permettent donc de déterminer avec précision la composition en phénol + métacrésol d'une part et ortho + paracrésol d'autre part, du mélange des 4 produits.

4°) - Les divers phénols réagissent de la même façon avec les sels de diazonium et cette réaction ne permet que le dosage de la somme des hydroxyls phénoliques; mais nous considérons cette méthode comme particulièrement intéressante pour l'analyse des solutions de sels de diazonium.

- 71 -

5°) - En utilisant les différences de solubilité dans l'eau du phénol et des crésols, nous avons déterminé la teneur en phénol des mélanges de ce corps avec les 3 crésols isomères par une simple mesure du point de trouble dans un poids d'eau déterminé.

De la même manière, après avoir déterminé la solubilité des xylénols I-3-5; I-2-4 et I-4-5 dans l'eau nous avons pu doser la proportion de crésols contenu dans un mélange de crésols et de xylénols.

6°) - La méthode précédente nous a permis de suivre la distillation de quelques mélanges phénol-crésols-xylénols en vue d'une séparation du mélange phénol + crésols d'une part et crésols + xylénols d'autre part.

L'application de notre méthode des "points de trouble" a été faite à l'étude comparative de trois colonnes de laboratoire.

En résumé, le problème analytique que nous proposons a été résolu de la façon suivante :

1°/ - Mélanges Phénol-Crésols.

On peut déterminer :

a) le Phénol par mesure du point de trouble d'une solution du mélange dans l'eau suivant les proportions correspondantes aux courbes que nous avons établies;

b) le Métacrésol et l'Ortho + Paracrésol - après bromuration du mélange par le bromure-bromate de potassium en milieu acide, les courbes thermométriques et conductométriques de neutralisation nous permettent de déterminer l'ortho + paracrésol du mélange analysé et de même le phénol + métacrésol. Le phénol étant déjà dosé par différence on obtiendra le métacrésol;

2°/ - Mélanges Phénol-Crésols-Xylénols.

On fractionne le mélange, avec une colonne ayant un pouvoir séparateur suffisant (ex. : colonne Floyd Todd), jusqu'à la température de 196°.

On détermine :

a) le Phénol: par mesure du "point de trouble" dans l'eau de la première fraction qui ne renferme que des crésols à côté du phénol

b) Les Xylénols : Par mesure du "point de trouble" dans l'eau de la 2ème fraction qui ne renferme que des crésols à côté des xylénols;

c) Les crésols : Par différence les teneurs en Phénol et Xylénols étant connues.

B I B L I O G R A P H I E.

- (1) RIEHM D.R.P. 53.307 (1889).
- (2) TERRISSE, Chem. Ztg. 37, I, 394 (1913).
- (3) TERRISSE & DESSOULAVY D.R.P. 267.210 (1912).
- (4) RIEHM, D.R.P. 152.652.
- (5) BRUCKNER, Z. Anal. Chem. 75, 289 (1928)
- (6) RASCHIG, D.R.P. 114.975 (1900).
- (7) RASCHIG D.R.P. 112.545 (1900).
- (8) CAMPBELL, Ind. Eng. Chem. 14, 732 (1922).
- (9) RASCHIG, D.R.P. 233.118
- (10) KOTAKE, Japan. P. 130, 482 (1939).
- (11) LEDERER D.R.P. 79.514
- (12) DOWNS & POTTER U.S.P. 1.364.547 (1912).
- (13) ELGER, U.S.P. 1.025.613 (1912).
- (14) HOFFMANN, LAROCHE, D.R.P. 245.730 (1912).
- (15) SCHULKE & MAYR D.R.P. 268.780 (1912).
- (16) TERRISSE, B.F. 463.221 (1913).
- (17) RASCHIG, Chem. Ztg. 1063 (1912).
- (18) COMPTE, U.S.P. 1.980.385 (1934).
- (19) KAHL, U.S.P. 711.572 (1902).
- (20) RUD, RÜTGERS, D.R.P. 137.584 (1902).
- (21) RUD, RÜTGERS, D.R.P. 141.421 (1903).
- (22) EHRLICH, U.S.P. 1.502.849 (1924).
- (23) CARSWELL, U.S.P. 2.042.331 (1936).
- (24) GIBBS, J. Am. Chem. Soc. 49, 839 (1927).
- (25) CAMPBELL, U.S.P. 1.980.384 (1934).
- (26) SCHRING, KAHLBAUM, B.P. 297.083 (1927).
- (27) SCHOTTE & PRIEWE, U.S.P. 1.830.859 (1931).
- (28) DARZENS, C.R. 192, 1657 (1931).
- (29) DESSEIGNE, Mém. poudres 26, 134, (1934-35).
- (30) STEVENS, Ind. Eng. Chem. 35, 655, (1943).
- (31) RASCHIG, Zeit. f. Anal. Chem. 40, 496 (1901)
- (32) QUIST, Zeit. f. Anal. Chem. 55, 289 (1921)
- (33) SKIRROW, Ind. Eng. Chem. 9, 1102, (1917).
- (34) FISCHER & BREUER, Ges. Abhandl. Kenntr. Kohle 3, 82, (1918)
- (35) FRIEDLANDER, D.R.P. 131.228.
- (36) BETTELHEIM, Svensk. Kem. T. 54, 194 (1942).
- (37) MILLER & URBAIN, Ind. Eng. Chem. An. Ed. 2, 123 (1930)
- (38) FOX & BARKER, J. Soc. Chem. Ind. 37, 268 (1918).
- (39) DAWSON & MOUNTFORD, J. Chem. Soc. London 113, 937, (1916)
- (40) KNIGHT, LINCOLN, FORMANEK et FOLLET, Ind. Eng. Chem. 10, 9, (1918).
- (41) HILL & MOSBACHER, J. Am. Chem. Soc. 47, 2544 (1925).
- (42) KENDALL & BEAVER, J. Am. Chem. Soc. 43, 1856.
- (43) FISCHER & GROPPÉL, Zeit. Anorg. Chem. 30, 76, (1917).
- (44) DÜLL, Arch. Pharm. 274, 283 (1936).
- (45) POTTER, WILLIAMS, J. Soc. Chem. Ind. 51, 59 (1932).

- 46) SAGE & FLECK, Analyst. 57, 567 (1932).
- 47) MASSE & LEROUX, Bull. Soc. Chim. 21-2 (1917).
- 48) WEISS & DOWNS, Ind. Eng. Chem. 9, 569 (1917).
- 49) HOFFERT, J. Soc. Chem. Ind. 41, 334 (1922).
- 50) WHIFFEN & THOMPSON, J. Chem. Soc. 268 (1945).
- 51) DUTOIT & GROBET, J. Chim. Phys. 19, 324 (1921).
- 52) DEAN & WATTS, J. Am. Chem. Soc. 46, 855 (1924).
- 53) DEAN & NEWCOMER, J. Am. Chem. Soc. 47, 64 (1925).
- 54) MAYR & FISH, Zeit. f. Anal. Chem. 76, 418 (1929).
- 55) SWIETOVSLASKI, Roczniki, Chim. 18, 6 (1926).
- 56) MONDAIN-MONVAL & PÂRIS, Bull. Soc. Chim. 5, 1641 (1938).
- 57) PÂRIS & ROBERT, Bull. Soc. Chim. 10, 224, (1943).
- 58) PÂRIS & TARDY, Bull. Soc. Chim. 12, 16, (1945).
- 59) KOLTHOFF, Ind. Eng. Chem. An.Ed. 2, 225 (1930).
- 60) BRITTON, Conductometric Analysis New York(1934)
- 61) JOUNIAUX, Actualités Scientifiques et Industrielles N° 461 (1937), p. 13.
- (62) BERTHELOT, Ann. Chim. Phys. 24, 5, (1891).
- (63) AUMERAS & MARCON, Bull. Soc. Chim. 57, 1594 (1932).
- (64) GALLAIS, C.R. 195, 875 (1932).
- (65) GROBET, J. Chim. Phys. 19, 331 (1921).
- (66) DUTOIT, J. Chim. Phys. 8, 12 (1910).
- (67) H. LUNDEN, Zeit. f. Physick. Chem. 70, 253(1910).
- (68) WERNER, Ann. Chim. Phys. (6) 3, 574.
- (69) BERTHELOT, Ann. Chim. Phys. (6), 7, 201.
- (70) KOLTHOFF, Zeit. Anorg. Chem. 112, 187 (1920).
- (71) LANDOLT, Zeit. f. Anal. Chem. 770 (1871).
- (72) KOPPESCHAAR, Ber. 15, 233 (1876).
- (73) MASCARELLI, Gazz. Chim. Ital. 39, 180 (1909).
- (74) BENEDIKT, Ber. 12, 1005 (1879)
- (75) WEINICH & BONDI, Monath. f. Chem. 6, 506 (1885).
- (76) RUMPF, Zeit. f. Phisiol. Chem. 16, 234, (1892)
- (77) SEUBERT, Arch. Pharm. 19, 321 (1881).
- (78) BECKURTS, Arch. Pharm. 14, 561 (1886)
- (79) HEWITT, KENNER, SILK, J. Chem. Soc. 85, 1225 (1904).
- (80) DITZ & CEDIVODA, Zeit. Angew. Chim. 37, 873 (1899).
- (81) AUTENRIETH & BEUTTEL, Arch. Pharm. 248, 112 (1910)
- (82) SEIDELL, Am. Chem. J. 47, 508 (1912).
- (83) REDMAN, Ind. Eng. Chem. 4, 655 (1912).
- (84) PENCE, Ind. Eng. Chem. 5, 218 (1913).
- (85) KOLTHOFF & FURMAN, Pratical Volumetric Analysis Vol. II
475 (1929).
- (86) BIELENBERG, Ber. 75, 686 (1942).
- (87) BIELENBERG, Zeit. f. Electrochem. 49, 171 (1943)
- (88) BIELENBERG, Oel u. Kohle 37, 496 (1942).
- (89) SCHÜLKE & MAYR, D.R.P. N° 247.410.
- (90) HANKE & KOESSLER, J. Biol. Chim. 50, 235-270, (1922).
- (91) THEIS & BENEDIKT, J. Biol. Chim. 61, 67-71 (1924).
- (92) RIEGLER, Bull. Soc. Sci. Bucurexi 8, 51, (1899)
- (93) SCHWALBE, Zeit. f. Angew. Chem. 20, 1098(1907).
- (94) BUCHERER, Zeit. f. Angew. Chem. 20, 877, (1907).

- (95) BIELEMBERG, Brenn. Chem. 22, 278 (1941).
 (96) SWIETOSLAVSKI, Ber. 62, 2034 (1929).
 (97) SCHWALBE, Zeit. Farb. Ind. 4, 433 (1905).
 (98) ERBAN, Chem. Ztg. 31, 663, 678, 687, (1907).
 (99) ROSTOV'TZEVA, Anilinokras. Prom. 3, 457 (1933).
 (100) HIRSCH, Ber. 24, 324 (1891).
 (101) KNECHT & HIBBERT, New Reduction Analysis 1925 Longmans Green and Co
 (102) CALCOTT & ENGLISH, Ind. Eng. Chem. 15, 1042 (1925).
 (103) GREEN, Analysis of Dyestuffs London (1921).
 (104) KNECHT & THOMPSON, J.S.D.C. 36, 215 (1920)
 (105) KOLTHOFF & ROBINSON, Rec. Trav. Chim. 46, 169, (1926).
 (106) KOLTHOFF & FURLANN, Volumetric Analysis Vol. II, p. 502.
 (107) KNECHT & HIBBERT, Ber. 40, 3819 (1907).
 (108) JONES & LEE, Ind. Eng. Chem. 14, 46 (1922).
 (109) HANTZSCH & CAIN, Ber. 38, 2511 (1905)
 (110) SNOW, Ind. Eng. Chem. 24, 1420 (1932).
 (111) SCHWALBE, Ber. 28, 3072 (1905).
 (112) HANTZSCH & THOMPSON, Ber. 41, 3519 (1908).
 (113) CRISMER, Bull. Soc. Chim. Belge 20, 294, (1906).
 (114) CHAVANNE & SIMON, C.R. 168-III et 1324 (1919)
 169- 185 et 285 (1919)
 (115) TILICHEEV & DUMSKIL, J. Inst. Petroleum Tech. 15, 483, (1929).
 (116) SAKLANOV & VIRABYANTZ, C.A. 23, 507 (1929).
 (117) CALINGAERT, J. Am. Chem. Soc. 51, 1540 (1929).
 (118) CHERCHEFFSKY, An. Chim. Appli. 3, 53, (1939).
 (119) WIBAUT, HOOG, etc... Rec. Trav. Chim. 58, 329, (1939).
 (120) THOLE, J. Soc. Chem. Ind. 38-39 (1919).
 (121) THIZARDET & MARSHALL, J. Soc. Chem. Ind. 40, 20, (1921).
 (122) DANAILA, ANDREI, MELINESCU, Bull. Chim. pura Applicata Soc. Romana Stiinte, 26, 3, (1923).
 (123) ERSKINE, Ind. Eng. Chem. 18, 694 (1926).
 (124) AUBERT & AUBREE, C.R. 182-577, (1926).
 (125) MAMAN, C.R. 198, 1323 (1934); 205, 319, (1937).
 (126) BRAME & HUNTER, J. Inst. Petroleum Tech. 13, 794,
 816, 824, (1927).
 (127) BALL, Bur. Mines Investigations 3721 (1943)
 (128) CARPENTER, J. Inst. Petroleum Tech. 12, 518 (1926)
14, 446 (1928)
 (129) GARNER, " " " 14, 695 (1928)
 (130) HOWES, " " " 12, 681 (1926)
16, 54 (1930)
 (131) MICHON & NIXON, " " " 14, 477 (1928)
 (132) ORMANDY & CRAVEN " " " 12, 48 (1926)
 (133) TILICHEVET & DUMSKIL, " " " 15, 465 (1929).
 (134) ROBERTSON, Ind. Eng. Chem. An. Ed. 15, 451, (1943).
 (135) RICE & LIEBER, " " " " " 16, 107, (1944)
 (136) OTHMER & TOBIAS, Ind. Eng. Chem. 34, 690, (1942).
 (137) BANCROFT & HUBARD, J. Am. Chem. Soc. 64, 347 (1942).
 (138) SEAMAN, NORTON, FOLEY, Ind. Eng. Chem. An. Ed. 15, 159 (1943).

- (I39) BOUTARIC & NABOT, C.R. I76, I6I8, (I923).
- (I40) DUCKETT, J. Phys. Chim. 29, 295 (I925).
- (I4I) Mac KINEY, Trans. Roy. Soc. Can. 3, 2I, 265,
(I927).
- (I42) DOLIQUE, Bull. Sci. Pharmacol. 39, I29, (I932)
- (I43) CERNATESCO, Zeit. Phys. Chem. I33, 3I (I928).
- (I44) SCHREIMAKERS, Van der HORN,
Van der BOS, Zeit. Phys. Chem. 79, 553.
- (I45) JONES, " " " 3I, I3I6, (I927).
- (I46) SIDGWICK, SPURREL, J. Chem. Soc. London, I07, I202,
(I9I5).
- (I47) MICHELS & HAAF, Acad. Sci. Amsterdam 35, I050,
(I926).
- (I48) HILL, J. Am. Chem. Soc. 45, II43 (I923).
- (I49) F. TODD, Ind. Eng. Chem. An. Ed. I7, I75,
(I945).

S E C O N D E T H E S E .

----:::----

PROPOSITION DONNEE PAR LA FACULTE.

----:::----

LA DISTILLATION MOLECULAIRE.

----:::----

Lu et accepté :
Les Membres du Jury :

M.M. FROMAGEOT
PRETTE
COLONGE

Vu et approuvé
Le Doyen de la Faculté
des Sciences de LYON,

R. DOUIN
Le 8/7/1946.

Vu et permis d'imprimer.

LYON, le 10 Juillet 1946.

Le Recteur de l'Académie,
Président du Conseil de l'Université :

A. ALLIX.

